

THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(ECOLE SUPERIEURE d'INGENIEURS de POITIERS)

(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale : Gay-Lussac

Secteur de Recherche : Terre solide et enveloppes superficielles

Présentée par :

Jun LU

DEVELOPPEMENT DE MODELES PREDICTIFS DECRIVANT LE COUPLAGE CHIMIE-TRANSPORT DANS LES SEDIMENTS NATURELS

Directeur de Thèse :

Catherine BEAUCAIRE

Emmanuel TERTRE

Soutenue le 06 Novembre 2013

devant la Commission d'Examen

JURY

Alain MEUNIER

Président

Professeur, Université de Poitiers

Marie-Odile SIMONNOT

Rapporteur

Professeur, Université de Lorraine.

Pierre VITORGE

Rapporteur

Directeur de recherche, CEA Saclay

Fabien HUBERT

Examineur

Maître de conférences, Université de Poitiers

Catherine BEAUCAIRE

Examineur

Docteur d'Etat, CEA Saclay

Emmanuel TERTRE

Examineur

Maître de conférences, Université de Poitiers

A ma chère grand-mère, Por Por

Remerciements

Trois années au CEA Saclay passent comme l'eau qui s'écoule. Voici venu le temps d'achever ma thèse et de saluer la vie étudiante.

Je voudrais dans un premier temps exprimer ma gratitude envers mes deux directeurs de thèse, Madame Catherine Beaucaire et Monsieur Emmanuel Tertre, pour m'avoir confié ce travail de thèse, ainsi que pour m'avoir guidé dans mes travaux de recherche au cours de ces années. Merci à Catherine pour ses conseils, son engagement, sa disponibilité et son exigence. Merci à Emmanuel pour sa rigueur, ses idées et sa contribution irremplaçable à l'aboutissement de mon travail. Merci à vous pour vos investissements et vos patiences durant toute ma thèse, et surtout pendant la correction du manuscrit !

J'adresse un grand merci à Madame Marie-Odile Simonnot, Professeur à Université de Lorraine et à Monsieur Pierre Vitorge, Ingénieur de Recherche HDR à CEA Saclay, qui ont bien voulu être les rapporteurs de ce travail.

Je voudrais remercier Monsieur Alain Meunier, Professeur à Université de Poitiers, président de ce jury. Mes remerciements vont aussi à Monsieur Fabien Hubert, Maître de conférences à Université de Poitiers pour avoir accepté d'examiner mon mémoire et de faire partie de mon jury de thèse.

Je voudrais également remercier les collègues de l'Hydrasa à Université de Poitiers. Merci à Madame Nathalie Dager pour son aide sur les analyses de la granulométrie. Je voudrais en particulier remercier Messieurs Gilles Porel et Jacques Bodin pour avoir éclairé mes connaissances sur le transport en milieu poreux. Le traçage sur le terrain a été une expérience inoubliable.

Cette thèse s'est déroulée au sein du Laboratoire de Mesures et Modélisation de la Migration des Radionucléides (L3MR), CEA Saclay. Merci à tous mes collègues que je ne peux pas tous citer ici pour m'avoir accueilli et aidé dans une atmosphère chaleureuse. Je tiens à remercier Madame Christelle Latrille, pour les analyses de DRX et le collecteur de fraction, outil indispensable pour les expériences en colonne ! J'aimerais adresser un remerciement particulier à Monsieur Jacques Ly, d'abord pour la qualité des échanges scientifiques et ses conseils précieux, ensuite pour les discussions passionnées sur notre racine, la culture asiatique. Merci à Elsa, Guillaume, Estella et Gabrielle pour leur amitié ainsi que les bons moments et souvenirs qu'on a partagés dans le laboratoire et dans la vie.

Une pensée à toute ma famille en Chine. Je remercie du fond du cœur mes parents, pour leur amour et soutien inconditionnels depuis l'autre bout du monde!

Merci à la France ! Merci à la vie !

Résumé

Développement de modèles prédictifs décrivant le couplage chimie-transport dans les sédiments naturels.

Mots clefs : transport réactif, modèle prédictif, sorption, échangeurs d'ions, sol, colonne, cation métallique

Résumé : La gestion de sols ou sédiments contaminés par des métaux nécessite de pouvoir prédire la migration de ces métaux, dont la mobilité dépend des propriétés de transport du milieu ainsi que de la réactivité chimique de celui-ci (principalement réactions adsorption/désorption). Pour étudier l'adsorption des cations métalliques (majeurs et traces) en condition dynamique, des expériences de transport en colonne ont été réalisées avec un sol pauvre en minéraux carbonatés et en matière organique. Considérant que la réactivité de ce sol était due essentiellement à la phase argileuse smectitique, un modèle d'adsorption basé sur les propriétés de rétention de la montmorillonite du Wyoming, utilisant la théorie des échangeurs d'ions multi-sites a été intégré à un code de transport 1D. Les prédictions calculées par ce modèle ont ensuite été comparées aux courbes de percées mesurées dans cette étude et reportées de la littérature. L'étude sur le transport réactif des cations majeurs a mis en évidence le rôle significatif des protons (et ce même à des pH proche de la neutralité), et a permis de valider le modèle pour le transport compétitif des cations majeurs (Na et Ca). Cependant, l'étude de la rétention de Zn(II) a mis en évidence une incohérence entre les résultats issus des expériences batch et ceux obtenus avec les expériences colonne, que l'on pourrait attribuer à la contribution d'une autre phase adsorbante (illite). Néanmoins, le modèle d'adsorption proposé a permis de reproduire avec une bonne satisfaction des données expérimentales de rétention de Zn(II) proposées dans la littérature et obtenues avec des expériences colonne.

Abstract

Development of predictive models describing the coupling of chemistry-transport in natural sediments

Keywords: reactive transport, predictive model, sorption, ion-exchangers, soil, metallic cation

Abstract: Management of soils or sediments contaminated by metals requires to predict the migration of metallic cations, whose mobility depends both on the transport properties of the medium and chemical reactivity of the system (principally adsorption/desorption reactions). To study the adsorption of metallic cations (major and trace) in dynamic condition, transport experiments using columns have been carried out with a soil poor in carbonated minerals and organic matter. Considering that the reactivity of this soil was mainly due to swelling clay minerals, an adsorption model based on the adsorption properties of the Wyoming montmorillonite and built according to a multi-site ion exchanger theory has been integrated into a 1D transport code. The predictions given by this model were then compared with the breakthrough curves measured in this study and those reported in the literature. The study of the reactive transport of major cations highlighted the significant role of protons (even at near neutral pH), and validated the model for major cations (Na and Ca). However, the study concerning Zn (II) showed a discrepancy between the results obtained from batch experiments and those issued from column experiments, which could be attributed to the contribution of another sorbent phase (illite). Finally, the proposed adsorption model allowed reproducing with a good confidence experimental data reported from literature for adsorption of Zn (II) in dynamic conditions.

Liste des figures

Figure I.1 : Profil typique d'un sol en région tempérée (luvisol).	10 -
Figure I.2 : schéma de la composition idéale du sol pour les plantes (d'après Saether et Caritat, 1997).	11 -
Figure I.3 : Schéma de la structure des principaux minéraux argileux.	13 -
Figure I.4 : Courbes de pH-taux de saturation en bases de différents colloïdes de sol (d'après Troeh et Thompson, 2005).	14 -
Figure I.5 : Différents systèmes de classement par taille des particules présentes dans les sols.	15 -
Figure I.6 : Diagramme de classement de la texture des sols. silt=limon, clay=argile, sand=sable (reporté de http://www.usda.gov/wps/portal/usda/usdahome).	16 -
Figure I.7 : Schéma de différentes isothermes empiriques (d'après Tan, 2011). .-	17 -
Figure I.8 : a) Système idéal avec le plan de séparation de Gibbs. b) Système réel avec l'interface ayant une épaisseur ΔX	19 -
Figure I.9 : Explication schématique des trois modèles de complexation de surface (modifié d'après Goldberg et al., 2007).	23 -
Figure I.10 : Différences entre les modèles de complexation de surface et d'échange d'ions (modifié d'après Peynet, 2003).	25 -
Figure I.11 : Courbe de saturation de Na sur une Na-montmorillonite. La hauteur de chaque palier correspond à la concentration de chacun des différents types de sites d'adsorption (points : données expérimentales; ligne : simulation par le modèle d'échange d'ions) (d'après Nolin, 1997).	33 -
Figure I.12 : Variation de porosité en fonction de la taille du volume poreux investigué. Quand le volume est dans la gamme de taille de VER, la porosité dans ce volume est représentative de l'ensemble du milieu poreux (d'après Bear et Verruijt, 1987).	37 -
Figure I.13 : Schéma de l'écoulement de l'eau dans un sol saturé et non-saturé (d'après Fesch et al., 2008).	37 -
Figure I.14 : Différents phénomènes influençant la valeur de porosité cinématique d'une matrice hétérogène.	40 -
Figure I.15 : Les principales causes de la dispersion mécanique dans un milieu poreux : 1) distribution de vitesse à l'intérieur d'un pore ; 2) hétérogénéité de taille de pore ; 3) la variation de direction d'écoulement microscopique.	40 -
Figure I.16 : Différent régimes de dispersion en fonction du nombre de Péclet (d'après Delgado, 2007).	42 -
Figure II.1 : Comparaison des courbes de percées expérimentales (symboles) et prédites par le modèle (lignes) élaborée dans cette étude : résultats de l'expérience B (conditions d'expérience détaillées en deuxième partie du chapitre).	51 -
Figure II.2 : Comparaison des courbes de percées expérimentales (symboles) de Vulava et al. (2002) et prédites (en ligne) par le modèle élaboré dans notre étude.	

Les données expérimentales correspondent à l'expérience 2 de l'étude de Vulava et al.	- 52 -
Figure III.1 : Spéciation de $\text{Zn(II)} 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ en solution aqueuse en fonction du pH et considérant comme électrolyte de fond A) $\text{NaCl } 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ et B) $\text{CaCl}_2 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. Les calculs sont réalisés avec Phreeqc en utilisant la base de données thermodynamique phreeqc.dat.	- 84 -
Figure III.2 : Spéciation de $\text{Zn(II)} 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ dans une solution de $\text{NaCl } 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, à l'équilibre avec une pression partielle de $\text{CO}_{2(g)} = 10^{-3.5} \text{ atm.}$, en fonction du pH. Les calculs sont réalisés avec Phreeqc en utilisant la base de données thermodynamique phreeqc.dat.	- 85 -
Figure III.3 : Logarithme décimal des coefficients de distribution de Zn(II) sur la montmorillonite de Wyoming en présence de 0,1 M NaClO_4 en fonction de la concentration aqueuse de Zn à l'équilibre dans différentes conditions : A) $\text{pH}=5,6$ et rapport solide/solution= $1,2 \text{ g/L}$; B) $\text{pH}=7,0$ et rapport solide/solution= $0,33 \text{ g/L}$. Les données expérimentales obtenues par Baeyens and Bradbury (1997) sont représentées par des symboles. Les ajustements par le modèle prenant en compte un site mineur et trois sites majeurs sont représentés par des lignes, et les contributions de chaque type de site sont représentées par les lignes en tiret.	- 91 -
Figure III.4 : Logarithmes des coefficients de distribution de Zn(II) mesurés pour le sol RDB-Z en fonction des logarithmes de la concentration de Zn(II) aqueuse mesuré à l'état stationnaire. A) électrolyte de fond $\text{NaCl } 0,05 \text{ M}$ B) électrolyte de fond $\text{CaCl}_2 0,005 \text{ M}$. Les zones grises indiquent les gammes de concentrations initiales de Zn(II) utilisées.	- 95 -
Figure III.5 : Comparaison des isothermes d'adsorption et de désorption de Zn(II) mesurées avec le sol RDB-Z en milieu $\text{CaCl}_2 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ à $\text{pH}=7,6 \pm 0,2$	- 96 -
Figure III.6 : Comparaison des K_d mesurés (symboles) et prédits par le modèle (lignes) pour le sol RDB-Z, et contribution de chaque site à la rétention du Zn(II) (lignes tirets). Conditions expérimentales: A) $I=0,05 \text{ M NaCl}$, $\text{pH}=7,6$; B) $I=0,005 \text{ M CaCl}_2$, $\text{pH}=7,6$	- 98 -
Figure III.7 : Essai d'ajustement des isothermes d'adsorption de Zn(II) sur le sol R-DBZ avec un modèle comprenant de l'illite et de la montmorillonite ($X=50\%$, $Y=22\%$) et basé sur la théorie des échangeurs d'ions : A) $I=0,05 \text{ M NaCl}$, $\text{pH}=7,6$; B) $I=0,005 \text{ M CaCl}_2$, $\text{pH}=7,6$. L'illite est décrite comme un échangeur d'ions comportant quatre sites de forte concentration (A, B, C, D) et un site de faible concentration et de forte affinité (H) dont les concentrations (mol/kg) respectives sont celles rassemblées dans Savoye et al. (2012) : site A 0,13 ; site B 0,033 ; site C 0,028 ; site D 0,044 ; site H 0,0005.	- 100 -
Figure III.8 : Modélisation des isothermes d'adsorption de Zn (II) sur le sol R-DBZ avec un modèle comprenant de la montmorillonite et de la ferryhydrite (3,6 m%) :A) $I=0,05 \text{ M NaCl}$, $\text{pH}=7,6$; B) $I=0,005 \text{ M CaCl}_2$, $\text{pH}=7,6$	- 102 -
Figure III.9 : Modélisation des isothermes d'adsorption de Zn (II) sur le sol R-DBZ avec un modèle comprenant de la montmorillonite et de la ferryhydrite (1,8 m%) :A) $I=0,05 \text{ M NaCl}$, $\text{pH}=7,6$; B) $I=0,005 \text{ M CaCl}_2$, $\text{pH}=7,6$	- 103 -

Figure III.10 : Comparaison des isothermes d'adsorption de Zn(II) sur la Ca-montmorillonite mesurées (symboles) et ajustées par le modèle des échangeurs d'ions (lignes) dans des conditions expérimentales différentes: A) pH=5,7, I=0,0033M Ca(NO ₃) ₂ , rapport solide-solution=0,94 g/L ; B) pH=7.0, I=0,0033M Ca(NO ₃) ₂ , rapport solide-solution=0,26 g/L. Les données expérimentales sont reportées de Bradbury et Baeyens (1999).	- 105 -
Figure III.11 : Essai d'ajustement des isothermes d'adsorption de Zn(II) sur le sol R-DBZ avec un nouveau jeu de coefficients de sélectivité $K_{2H/Zn}^{si}$ obtenu par ajustement les données d'adsorption Zn(II) sur la Ca-Montmorillonite (Baeyens et Bradbury, 1999), utilisant la théorie des échangeurs d'ions : A) en milieu sodique ((I=0,005 M NaCl, pH=7,6) ; B) en milieu calcique (I=0,005 M CaCl ₂ , pH=7,6), la contribution des sites 2 et 3 est négligeable.	- 108 -
Figure III.12 : Courbe de percée de Zn(II) aqueux mesurée en sortie de l'expérience colonne menée avec le sol R-DBZ (fraction 250-315 µm) avec 5 mM CaCl ₂ comme électrolyte.....	- 109 -
Figure III.13 : Courbes de percée du Zn(II) obtenue avec 0,005 M CaCl ₂ comme électrolyte. Comparaison entre données expérimentales et données prédites par le modèle d'adsorption basé uniquement sur la montmorillonite avec les coefficients de sélectivité $K_{2H/Zn}^{si}$ obtenus respectivement par interprétation des données expérimentales de Baeyens and Bradbury en milieu Na (A) et en milieu Ca (B).- 110 -	- 110 -
Figure III.14 : Courbes de percée du Zn(II) obtenue avec 0,005 M CaCl ₂ comme électrolyte. Comparaison entre données expérimentales et données prédites par le modèle d'adsorption basé sur une assemblage de la ferryhydrite 3,6m% et de la montmorillonite avec les coefficients de sélectivité $K_{2H/Zn}^{si}$ obtenus respectivement par interprétation des données expérimentales de Baeyens and Bradbury en milieu Na (A) et en milieu Ca (B).	- 113 -
Figure III.15 : Courbes de percée de Zn(II) obtenue avec 0,005 M CaCl ₂ comme électrolyte. Comparaison entre données expérimentales et données prédites par le modèle d'adsorption basé sur un assemblage de ferryhydrite 1,8m% et de montmorillonite avec les coefficients de sélectivité $K_{2H/Zn}^{si}$ obtenus respectivement par interprétation des données expérimentales de Baeyens and Bradbury en milieu Na (A) et en milieu Ca (B).	- 114 -
Figure III.16 : Comparaison des courbes de percées expérimentales du Zn(II) reportées par Voegelin et al. (2001, correspondant à l'expérience n°4 ; milieu CaCl ₂ : 10,1 mM) et celles prédites par le modèle basé sur une montmorillonite intégré dans un code de transport 1D. Simulations réalisées avec deux jeux de coefficients de sélectivité obtenus par ajustement des isothermes d'adsorption de Zn(II) sur A) Na-Montmorillonite; B) Ca-montmorillonite (voir tableau III.4).	- 116 -
Figure III.17 : Comparaison des courbes de percées expérimentales de Zn(II) (symboles carrés) et Ca(II) (symboles losanges) reportées par Voegelin et al. (2001, correspondant à l'expérience 5 ; milieu CaCl ₂ : 1,01 mM) et celles prédites par le modèle basé sur une montmorillonite intégré dans un code de transport 1D.	

Liste des figures

Simulations réalisées avec deux jeux de coefficients de sélectivité obtenus par ajustement des isothermes d'adsorption de Zn(II) sur A) la Na-Montmorillonite; B) Ca-montmorillonite (voir tableau III.4).....- 117 -

Liste des tableaux

Tableau I.1 : CEC pour trois minéraux argileux fréquemment rencontrés dans des sols (d'après Gorgeon, 1994).	- 14 -
Tableau III.1 : Propriétés géométriques et physiques de la colonne du sol utilisé pour l'étude du transport réactif de Zn(II) en présence de Ca.	- 88 -
Tableau III.2 : Conditions physico-chimiques utilisées pour l'étude de l'adsorption du Zn(II) en régime dynamique sur le sol RDB-Z.	- 88 -
Tableau III.3 : Modèle d'échangeurs d'ions proposé dans cette étude pour interpréter l'adsorption de Zn(II), en compétition avec Na ou/et Ca, sur la montmorillonite de Wyoming. Pour plus de détails, on se réfèrera au chapitre II.	- 93 -
Tableau III.4 : Coefficients de sélectivité de Zn^{2+} et de Ca^{2+} sur le site 0 obtenus par ajustement des données d'adsorption de Zn(II) sur la montmorillonite saturée en Ca, comparés aux coefficients de sélectivité de Zn^{2+} obtenus par ajustement des données d'adsorption de Zn(II) sur la montmorillonite saturée en Na.	- 106 -
Tableau A2.1 : Données expérimentales de l'expérience A, reportées dans la figure 1B du chapitre II dans le paragraphe 3.1 (NVP : Nombre de Volume de Pore).	- 137 -
Tableau A2.2 : Données expérimentales de l'expérience C, reportées dans la figure 1B en chapitre II dans le paragraphe 3.1 (NVP : Nombre de Volume de Pore).	- 142 -
Tableau A2.3 : Données expérimentales de l'expérience B, reportées dans la figure 2B en chapitre II dans le paragraphe 3.1 (NVP : Nombre de Volume de Pore).	- 147 -
Tableau A2.4 : Données expérimentales de l'expérience de transport de Zn(II), présenté dans la figure III.10 dans le chapitre III.	- 152 -
Tableau A2.5 : Rétention de Zn(II) sur le sol R-DBZ, I=0,05 mol/L NaCl (Expérience batch).	- 155 -
Tableau A2.6 : Rétention de Zn(II) sur le sol R-DBZ, I=0,005 mol/L $CaCl_2$ (Expérience batch).	- 156 -
Tableau A2.7 : Expérience de désorption de Zn(II) sur le sol R-DBZ, I=0,005 mol/L $CaCl_2$ (Expérience batch).	- 157 -

Sommaire

REMERCIEMENTS	III
RESUME	IV
ABSTRACT	V
LISTE DES FIGURES	VI
LISTE DES TABLEAUX	X
SOMMAIRE	- 1 -
INTRODUCTION GENERALE	- 5 -
CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	- 9 -
I.1 Contexte	- 9 -
I.2 Les Sols et les Sédiments naturels	- 10 -
I.2.1 Constituants	- 11 -
I.2.1.1 Minéraux	- 11 -
I.2.1.2 Minéraux argileux	- 11 -
I.2.1.3 Capacité d'échange cationique	- 13 -
I.2.2 Taille des particules et texture	- 15 -
I.3 Phénomène de rétention des ions métalliques	- 16 -
I.3.1 Différent modèles décrivant l'adsorption	- 17 -
I.3.1.1 Modèles empirique-Isothermes d'adsorption	- 17 -
Isotherme linéaire	- 17 -
Isotherme de Freundlich	- 17 -
Isotherme de Langmuir	- 18 -
I.3.1.2 Les modèles thermodynamiques	- 18 -
I.3.1.2.1 Complexation de Surface	- 19 -
Modèle de la couche diffuse	- 21 -
Modèle de la capacité constante	- 21 -
Modèle de la triple couche	- 22 -
I.3.1.2.2 Echange d'ions	- 24 -
I.3.1.2.1.1 Formalisme d'échange cationique	- 25 -
Convention de Vanselow	- 26 -
Convention de Gaines-Thomas	- 26 -
Convention de Gapon	- 27 -
I.3.1.2.3 Echangeurs d'ions multi-site	- 30 -
I.4 Milieux Poreux	- 35 -

Sommaire

I.4.1 Transport dans un milieu poreux saturé	- 35 -
I.4.1.1 Echelle de l'étude d'un milieu poreux	- 36 -
I.4.1.2 Volume élémentaire représentatif (VER)	- 36 -
I.4.1.3 L'écoulement dans un milieu poreux saturé	- 37 -
I.4.1.3.1 La loi de Darcy	- 38 -
I.4.1.3.2 Modèle pour le transport de soluté	- 38 -
I.4.3.1.2.1 Modèle continu	- 39 -
I.4.3.2.1.2.1.1 L'advection	- 39 -
I.4.3.2.1.2.1.2 La dispersion hydrodynamique	- 40 -
I.4.3.2.1.2.1.2 Le terme source (source/sink term)	- 42 -
I.4.3.2.1.2.1.3 Solutions pour l'équation d'advection-dispersion	- 43 -
I.4.3.1.2.2 Modèles discrets	- 44 -
I.4.3.1.2.3 Comparaison des deux modèles	- 44 -
I.5 Transport réactif-le couplage chimie-transport	- 44 -
 CHAPITRE II : TRANSPORT REACTIF DE CATIONS MAJEURS DANS UN SOL NATUREL	 - 49 -
Résumé en Français	- 49 -
Article soumis dans Applied Geochemistry	- 54 -
Abstract	- 55 -
1. Introduction	- 55 -
2. Materials and experimental methods	- 58 -
2.1 Soil material	- 58 -
2.2 Column transport experiment	- 58 -
2.3 Reactive transport modeling	- 61 -
2.3.1 Generalities for the multi-site ion exchanger model	- 61 -
2.3.1.1 Sorption model for Wyoming montmorillonite	- 61 -
2.3.1.2 Sorption model for the natural soil	- 64 -
2.3.2 Sorption Model of the Natural Soil under Dynamic Conditions	- 64 -
3. Results and discussion	- 65 -
3.1. Experimental results	- 65 -
3.2. Assessment of our ion-exchange model under dynamic conditions	- 68 -
3.2.1. Comparison of experimental and predicted data	- 68 -
3.2.2. Relevance of our model compared to previously reported models	- 70 -
3.2.3. Validity of our model to describe experimental data from literature and concluding remarks	- 72 -
Acknowledgements	- 77 -
Appendix	- 78 -
 CHAPITRE III RETENTION DE ZN(II) PAR UN SOL NATUREL	 - 82 -
III.1 Introduction	- 82 -
III.2 Matériel et méthodes	- 82 -
III.2.1 Sol RDB-Z	- 82 -
III.2.2 Spéciation aqueuse et solubilité de Zn(II)	- 83 -
III.2.3 Expérience de l'adsorption de Zn(II) en condition statique	- 85 -
III.2.3.1 Saturation du sol	- 85 -
III.2.3.2 Mesure des isothermes d'adsorption-désorption	- 86 -

Sommaire

III.2.4 Expérience de transport réactif de Zn(II) en compétition avec Ca	- 87 -
III.2.5 Modèle d'adsorption et transport réactif	- 89 -
III.2.5.1 Modèle d'échangeurs d'ions	- 89 -
III.2.5.2 Modèle d'adsorption pour la montmorillonite	- 90 -
III.3 Résultats et discussions	- 94 -
III.3.1 Résultats des expériences d'adsorption-désorption en statique	- 94 -
III.3.2 Résultats des expériences en colonne	- 108 -
III.3.3 Capacité du modèle à prédire des données expérimentales reportées dans la littérature et conclusions	- 115 -
CONCLUSION GENERALE	- 120 -
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	- 124 -
ANNEXE	- 135 -
Annexe 1 : Activité et coefficient d'activité des solutés	- 135 -
Annexe 2 : Données expérimentales	- 137 -
Annexe 3 : Code de simulation pour les modèles de transport réactif	- 158 -

Introduction Générale

Les activités anthropiques génèrent des polluants organiques et métalliques qui peuvent se retrouver dans différents réservoirs de l'environnement (eau naturelles, sols, organismes vivants, atmosphère...). Contrairement à la pollution due aux composées organiques, celle due aux métaux est difficilement éliminée par des processus physiques, chimiques ou encore biologiques dans la nature. De plus les polluants métalliques, notamment les métaux lourds, ont une toxicité élevée. Ainsi la pollution par les métaux présente une menace sérieuse pour l'écosystème et de ce fait est étudiée par de nombreux chercheurs de diverses disciplines scientifiques.

Dans le cas de la contamination des sols par les métaux, il importe de pouvoir en prédire l'impact environnemental et en particulier les risques de transfert de ces métaux par les eaux de surface jusque dans les nappes phréatiques.

La migration des métaux dans les sols et les sédiments dépend principalement de la réactivité chimique du milieu poreux qui constitue le sol/sédiment, ainsi que des propriétés de transport au sein de ce milieu. Parmi tous les processus chimiques, l'adsorption est un processus important influençant la mobilité des métaux sur une large gamme de conditions chimiques (pH, force ionique, composition minéralogique du sol/sédiment et composition chimique des solutions percolantes). Il existe deux grandes familles de modèles pour décrire les phénomènes d'adsorption des métaux sur les surfaces des minéraux : les modèles empiriques et les modèles thermodynamiques.

Basés sur les isothermes d'adsorption de cations, les modèles empiriques sont spécifiques des conditions physico-chimiques choisies lors de l'étude (pH, force ionique, nature du cation compétiteur...). Par conséquent, ils n'ont pas de capacité prédictive en dehors des conditions physico-chimiques dans lesquelles ils ont été établis. Par ailleurs, parmi les modèles thermodynamiques, les modèles de complexation de surface permettent de décrire les mécanismes d'adsorption en prenant en compte une description microscopique de l'interface solide/solution pour des pôles purs (type goethite ou quartz). Ces modèles nécessitent un grand nombre de paramètres (capacitance, stœchiométrie des espèces adsorbées, charge de surface, nature cristallographique des sites d'adsorption impliqués) qui sont de plus généralement difficiles à obtenir lorsque ces pôles purs sont associés à d'autres phases (assemblage minéralogique). Par conséquent, ces modèles, initialement proposés pour des oxydes simples, sont difficilement applicables pour prédire l'adsorption de cations sur des assemblages minéralogiques complexes tels que des sols ou des sédiments. Par conséquent avec ce genre de modèle, la réactivité d'un assemblage complexe ne peut pas être décrite comme étant la simple additivité de la réactivité de chacune des phases qui le compose. Par ailleurs, il existe d'autres modèles thermodynamiques comme les modèles d'échanges d'ions. Contrairement

aux modèles de complexation de surface, les modèles d'échanges d'ions sont des modèles macroscopiques qui ne sont pas dédiés à décrire l'interface solide/solution à l'échelle microscopique. En revanche, ils sont plus faciles d'utilisation car ils possèdent moins de paramètres d'entrées que les modèles de complexation de surface (concentration de sites d'adsorption uniquement) ; paramètres qui de plus sont facilement accessibles par l'expérience (nombre de sites impliqués et concentration de site associée). Généralement, ces modèles ne considèrent pas le proton dans les réactions d'échange d'ions (quelque soit le site impliqué). Ceci est a priori problématique car la capacité d'échange cationique d'un minéral dépend le plus souvent fortement du pH. Pour prendre en compte cette variation, un modèle d'échange d'ions incluant le proton a été développé au CEA à partir de la théorie des échangeurs d'ions appliquée aux minéraux purs. En utilisant ce type de modèle, l'additivité des propriétés d'adsorption des pôles purs a pu être vérifié en conditions statiques en réalisant des études expérimentales en batch avec des mélanges de phases (goethite/calcite/montmorillonite) et des assemblages naturels complexes (horizon Bt d'un sol, sédiment).

L'objectif général de cette thèse est donc de tester la validité de ce type de modèle, toujours sur des assemblages complexes (sol), mais en condition dynamique.

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique est présentée. Après avoir rappelé quelques données de base sur les sols et sédiments, nous avons présenté et discuté les principaux modèles proposés dans la littérature pour décrire l'adsorption de solutés sur des surfaces minérales. Dans ce cadre, le modèle basé sur la théorie des échangeurs d'ions et qui sera utilisé tout au long de cette étude a été plus particulièrement décrit. Puis, les différents processus de transport (advection, dispersion, diffusion) pouvant avoir lieu en conditions saturées en eau dans les milieux poreux ont été introduits. Enfin, nous avons brièvement discuté la manière dont certains auteurs avaient construit leur modèle de transport réactif (couplage advection/dispersion et réactions d'adsorption) pour interpréter des données expérimentales obtenues avec des colonnes.

Le deuxième chapitre est consacré à tester la capacité du modèle d'échange d'ions en condition dynamique pour des cations majeurs (Na et Ca). Les travaux sont présentés sous la forme d'un article scientifique en anglais, récemment soumis à « Applied Geochemistry », et sont précédés d'un résumé en français. Ce chapitre décrit notamment le dispositif expérimental mis en place (expérience colonne) ainsi que la méthodologie utilisée pour élaborer le modèle de transport réactif proposé dans cette étude.

Enfin, le troisième chapitre s'intéresse à la capacité de notre modèle à prédire le transport réactif d'un métal trace. Dans ce cadre, nous avons choisi Zn(II). Les prédictions issues de notre modèle sont comparées à des résultats expérimentaux

(1) obtenus en batch et en colonne dans cette étude, et (2) obtenues dans la littérature en conditions dynamiques. Une discussion générale est ensuite présentée.

Chapitre I : Étude bibliographique

I.1 Contexte

Depuis l'ère de la révolution industrielle, les activités humaines ont transformé l'environnement naturel d'une manière très importante (Audry et al., 2004). Bien que nous bénéficions de l'avancement de la science, de la technologie et du développement de la société, la pollution causée par les diverses activités anthropiques dégrade la santé des êtres humains (Dickey, 2000), perturbe l'équilibre des écosystèmes causant la lente extinction de certaines espèces animales et végétales (Hsu et al., 2006). Les pollutions émises dans l'environnement peuvent être classées en différentes catégories par leurs natures chimiques telles que les gaz (Ramanathan and Feng, 2009), les composés organiques solubles ou non (Godduhn, 2003) et les métaux dissous (Audry et al. 2004; Hsu et al. 2006). Au contraire des polluants organiques, les métaux ne se décomposent pas et peuvent exister sous diverses formes chimiques. Ils sont de ce fait les polluants les plus répandus, présents dans presque tous les compartiments de l'environnement tels que l'air, les eaux souterraines, les sols, les plantes, les animaux etc... (Audry et al., 2004; Hsu et al., 2006; Zachara et al., 2002; Guala et al., 2010). Les polluants métalliques tels que les métaux lourds et les radionucléides sont une grande menace à cause de leur extrême toxicité, et ce même à très faibles concentrations. Pour évaluer l'effet de ces polluants sur l'environnement, il est nécessaire de comprendre et éventuellement prédire la migration des espèces métalliques dans les enveloppes les plus superficielles de la terre (sol et sédiment par exemple) et leur possible transfert vers les nappes phréatiques. Pour cela, des modèles prédictifs valables sur une large gamme de conditions physico-chimiques, qui généralement couplent les réactions chimiques intervenant en solution (complexation aqueuse) et aux interfaces solide/solution (adsorption) à un modèle de transport approprié (par exemple Voegelin et al., 2000) peuvent être utilisés.

Des travaux réalisés précédemment dans notre laboratoire nous ont permis de décrire et modéliser l'adsorption des métaux trace (Zn(II)) dans des systèmes complexes naturels comme les sols ou les sédiments (Tertre et al., 2009). Néanmoins, ces expériences ont été menées en conditions statiques (en batch). Il nous faut donc vérifier la validité de ces modèles de rétention en conditions dynamiques. Comparé aux expériences en batch, les systèmes dynamiques sont généralement moins affectés par les erreurs analytiques, et ils simulent généralement mieux les conditions des milieux naturels, du fait : (1) d'un rapport solide/solution plus élevé et plus représentatif des conditions de site, (2) de la prise en compte de la porosité et de l'organisation texturale du sédiment ou du sol, et (3) l'absence de l'accumulation des produits de réaction (Giménez et al., 2010).

Pour cela, nous avons élaboré un modèle de rétention basé sur la théorie des échangeurs d'ions, considérant un sol ou sédiment comme un mélange de phases minérales, chacune de ces phases se comporte comme un échangeur d'ions multi-site. Ainsi, l'objectif de notre travail est de tester ce modèle de rétention, appliqué aux métaux et autres radionucléides, en conditions dynamiques dans le but de développer un modèle prédictif couplant les deux aspects majeurs de la migration: la chimie et le transport. La méthodologie de cette étude consiste à réaliser des expériences en colonne sous des conditions physico-chimiques bien contrôlées en utilisant des sols ou sédiments naturels. L'interprétation et la simulation des données expérimentales se feront à l'aide de logiciels de modélisation, couplant la chimie et le transport, comme phreeqC®.

1.2 Les sols et les sédiments naturels

Un sol est un mélange complexe et non consolidé de minéraux inorganiques, de matières organiques et de microorganismes vivants qui se trouvent sur la partie superficielle de la terre (Duchaufour, 1983). Un sol se forme par altération progressive d'un substrat, aboutissant à la formation de différents horizons qui définissent le profil du sol (voir figure I.1). Par ailleurs, un sédiment est un matériau granulaire qui est issu de l'altération physique et chimique d'une roche mère, et qui peut être ensuite transporté sous l'action d'un fluide comme le vent, l'eau ou la glace et finalement déposé par la gravité (Saether et Caritat, 1997).



Figure I.1 : Profil typique d'un sol en région tempérée (luvisol).

I.2.1 Constituants

Un sol (ou sédiment) est un système multiphasique composé de 4 compartiments principaux : minéral (inorganique), organique, aqueux et gazeux (voir figure I.2).

composition idéale du sol pour les plantes

■ Minéraux ■ Matières organiques ■ Eau ■ Air

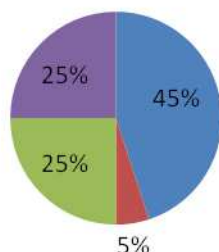


Figure I.2 : schéma de la composition idéale du sol pour les plantes (d'après Saether et Caritat, 1997).

I.2.1.1 Minéraux

Les minéraux contenus dans un sol/sédiment sont classés en deux catégories en fonction de leurs conditions de formation : 1) Les minéraux hérités des roches sur lequel repose ce sol ou ces sédiments; ces minéraux détritiques sont parfois qualifiés de primaire et (2) des minéraux, parfois appelés secondaires, formés par altération physico-chimique des minéraux primaires ou par re-précipitation de la phase aqueuse (minéraux néoformés). Des minéraux secondaires, tels que des minéraux argileux, carbonates, oxydes ou oxy-hydroxydes sont habituellement présents dans les sols.

I.2.1.2 Minéraux argileux

Les minéraux argileux sont généralement présents dans tous les types de sédiments et de sols. Ils sont formés par l'agencement en feuillets de tétraèdres SiO_4 et d'octaèdres souvent alumineux tels que $\text{Al}(\text{OH})_6$. Les tétraèdres sont reliés entre eux par leurs oxygènes (3 sur les 4) pour former une couche tétraédrique parfois appelée aussi couche siloxane. Celle-ci est reliée à la couche octaédrique par les oxygènes apicaux de la couche tétraédrique. Des petits cations (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ...) peuvent se substituer à Al^{3+} dans les sites octaédriques. Il peut y avoir également substitution de Si^{4+} par Al^{3+} (ou Fe^{3+}) dans les sites tétraédriques. Les différentes substitutions créent alors un déficit de charge dans la structure cristalline qu'il faut compenser par des cations interfoliaires (Pauling, 1930; Grim, 1968). Les minéraux argileux sont

divisés en quatre groupes, présentés ci-dessous (Murray, 2007), en fonction de l'épaisseur et la constitution du feuillet (voir figure I.3).

a) groupe des kaolinites

Elles sont composées d'une couche tétraédrique (T) liée à une couche octaédrique (O). Par conséquent, elles sont classées comme des phyllosilicates de type 1:1 ou TO. C'est la structure cristalline la plus simple. La kaolinite est un minéral non-expansif, il est donc incapable d'absorber de l'eau dans les espaces interfeuillets. La distance inter-feuillets de la kaolinite est d'environ 0,7 nm.

b) groupe des smectites (montmorillonite)

Formée par deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique, ces silicates argileux ont une structure dite de type 2:1 ou TOT. Les couches tétraédriques contiennent principalement des ions Si^{4+} , même si quelques substitutions de Si^{4+} par des ions $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ peuvent avoir lieu. L'aluminium est l'ion le plus fréquent au centre des octaèdres, mais des ions Al^{3+} peuvent être substitués par des ions Mg^{2+} et Fe^{2+} . La charge négative qui en résulte est neutralisée par divers cations hydratés adsorbés entre les feuillets. La force d'attraction entre les cations interfoliaires et les feuillets n'est pas très forte et dépend de la quantité d'eau présente. Les smectites sont donc très expansives. La distance inter-feuillets d'une smectite varie entre 1 et 2 nm selon la nature du cation interfoliaire, l'humidité, la charge du feuillet et la localisation de charge (substitutions tétraédriques ou octaédriques).

c) groupe des illites

Elles ont une structure similaire à celle de la smectite mais les contre-ions interfoliaires sont des ions K^+ limitant la capacité d'expansion. L'épaisseur d'un feuillet est d'environ 1,0 nm.

d) groupe des chlorites

Les chlorites ont aussi une structure de base de type 2:1, cependant, contrairement aux smectites et aux illites, le déficit de charge est compensé par une couche hydroxyde octaédrique stable plutôt que par des cations. Comme leur structure cristalline est constituée de deux feuillets octaédriques, ils sont appelés minéraux de type 2:1:1. La chlorite est non expansive et la distance inter-feuillets est de 1,4 nm environ.

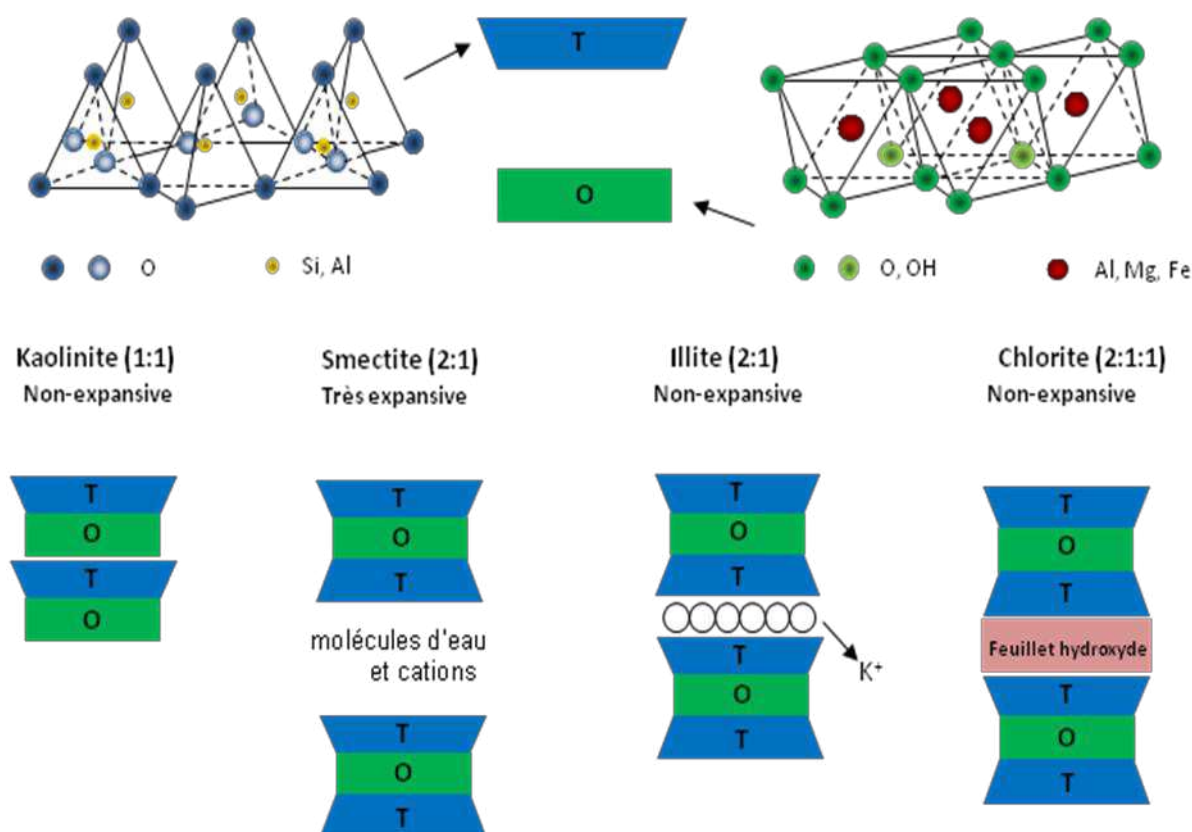


Figure I.3 : Schéma de la structure des principaux minéraux argileux.

1.2.1.3 Capacité d'échange cationique

On définit la capacité d'échange cationique (CEC) comme le nombre total de moles de charges par unité de masse de solide, généralement exprimée en meq/100 g. Dans un sol ou échantillon de sédiments naturels, la CEC sera calculée à partir de la concentration de bases échangeables, tels que le calcium (Ca^{2+}), magnésium (Mg^{2+}), potassium (K^+), sodium (Na^+) et des cations acides, proton (H^+) et aluminium (Al^{3+}) (Bohn et al., 2001).

Le taux de saturation en bases indique le pourcentage de sites échangeables occupés par les cations dits basiques (Na, Ca, Mg et K), tandis que l'acidité montre le pourcentage de sites échangeables occupés par les cations acides tels que H^+ et Al^{3+} . Plus le pH du sol est faible, plus la contribution des ions H^+ et Al^{3+} à la CEC est importante. La corrélation entre le pH et le taux de saturation en base pour différents colloïdes fréquemment rencontrés dans des sols est illustré dans la figure I.4.

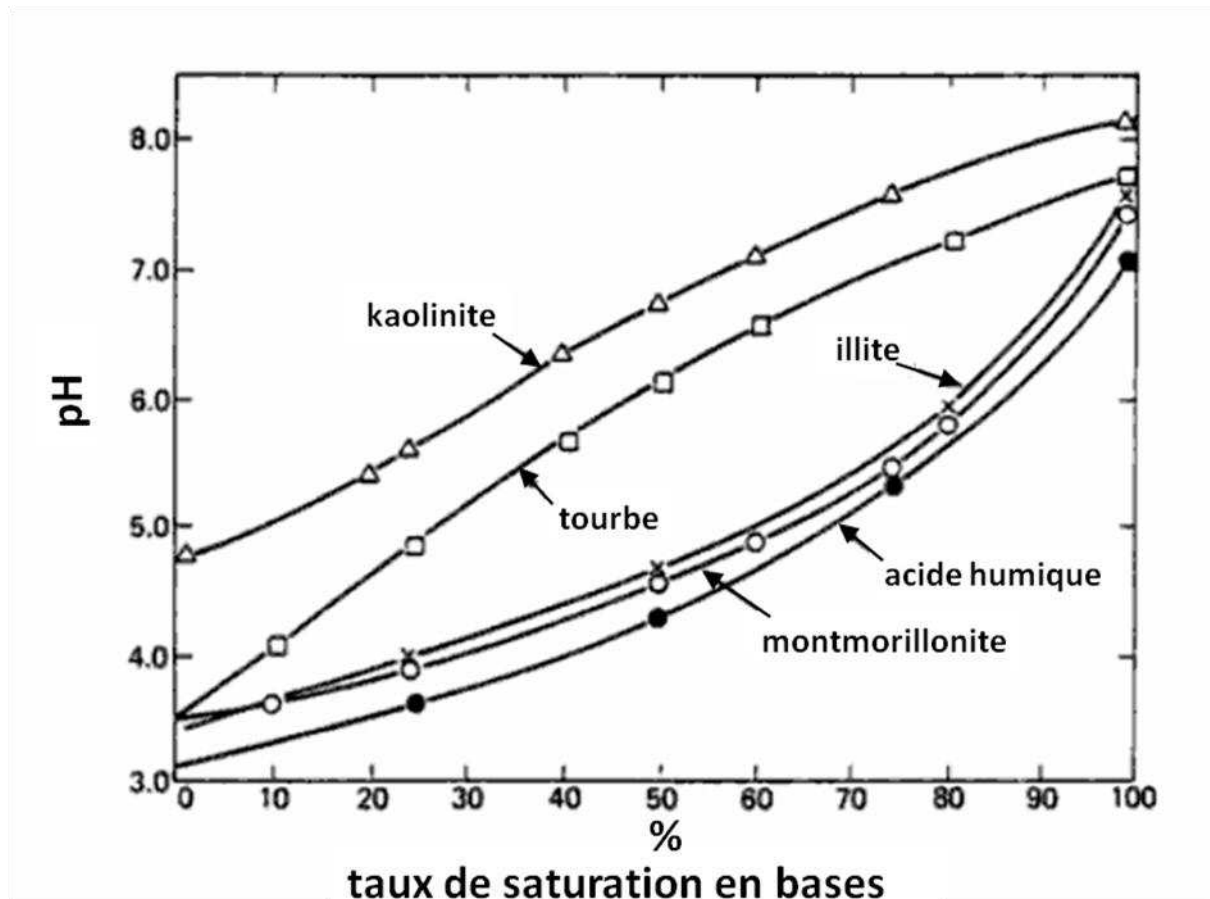


Figure I.4 : Courbes de pH-taux de saturation en bases de différents colloïdes de sol (d'après Troeh et Thompson, 2005).

A titre indicatif, des CEC mesurées par la méthode de la cobaltihexamine ($\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$) à pH 7 pour trois types de minéraux argileux souvent présents dans les sols/sédiments sont indiquées dans le tableau I.1 (d'après Gorgeon, 1994).

Type d'argile	CEC meq/100g
Kaolinite	2,8
Smectite	83,8
Illite	21,2

Tableau I.1 : CEC pour trois minéraux argileux fréquemment rencontrés dans des sols (d'après Gorgeon, 1994).

I.2.2 Taille des particules et texture

La texture du sol est déterminée par sa distribution granulométrique, indépendamment de la nature et de la composition de ses minéraux. Tous les sols présentent une distribution en spectre continu de la taille des particules. En pratique, cette répartition continue est fractionnée en classes d'intervalles qui définissent les limites de taille de gravier, de sable, de limon et d'argile. Bien que l'étendue d'un intervalle et de ses limites diffère d'un pays à l'autre, les trois systèmes les plus courants sont ceux adoptés par le personnel d'enquête du sol du Département Agriculture des Etats-Unis (USDA), la British Standard Institution (BSI) et la Société Internationale des Sciences du Sol, comme l'illustre la figure I.5 ci-dessous :

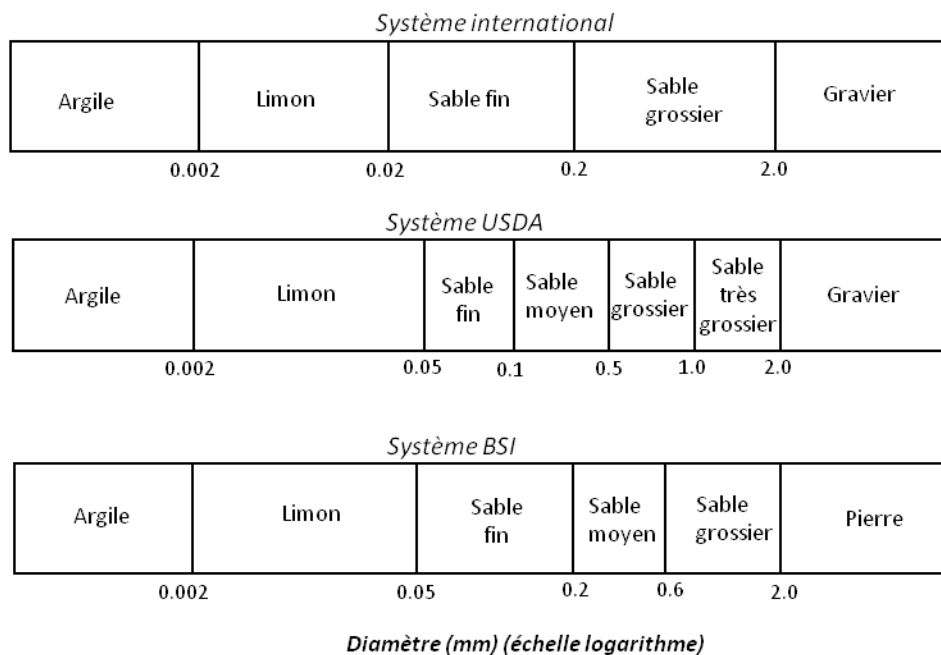


Figure I.5 : Différents systèmes de classement par taille des particules présentes dans les sols.

Selon les proportions estimées de sable, de limon et d'argile, le sol peut être attribué à une classe de texture selon un schéma triangulaire ci-dessous (figure I.6) :

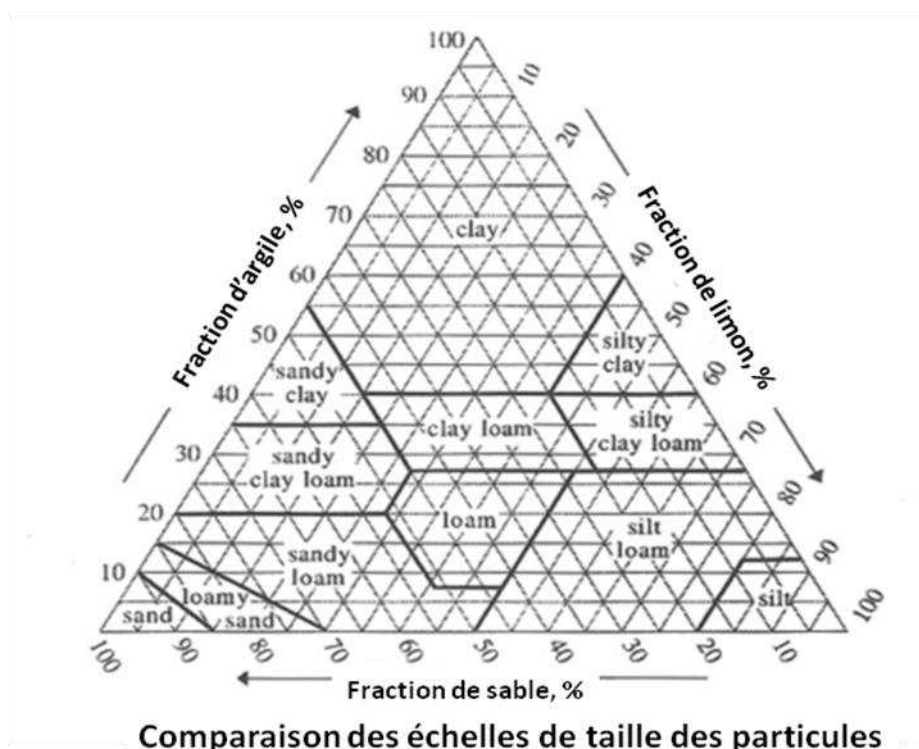


Figure I.6 : Diagramme de classement de la texture des sols. silt=limon, clay=argile, sand=sable (reporté de <http://www.usda.gov/wps/portal/usda/usdahome>).

I.3 Phénomène de rétention des ions métalliques

Les processus chimiques à prendre en compte généralement dans les études de migration des ions métalliques sont les processus d'adsorption-désorption, de précipitation-dissolution et d'oxydation-réduction. Tous ces processus sont susceptibles de contribuer à la rétention des ions métalliques (Steefel et al., 2005; Timms & Hendry, 2007; Jacques et al, 2008). On s'intéresse ici principalement aux processus adsorption-désorption. Ci-dessous sont rappelés les différents modèles utilisés dans la littérature pour décrire l'adsorption/désorption d'un soluté sur la surface d'un solide.

L'origine des phénomènes d'adsorption provient de la réactivité surfacique du solide. Les atomes situés sur la surface d'un solide ne sont pas dans un environnement isotrope et de ce fait supportent des champs de forces qui ne sont pas identiques dans toutes les directions de l'espace (environnement anisotrope). Lorsque le solide est en contact avec une autre phase, telle qu'un liquide ou un gaz, les atomes présents de cette phase vont migrer sur la surface du solide et interagir avec les atomes de celui-ci afin de diminuer le potentiel chimique de la surface du solide. Ce phénomène est l'adsorption. Plusieurs forces peuvent être à l'origine des phénomènes d'adsorption : des forces physiques (van der Waals, électrostatique) et chimiques (partage ou transfert d'électrons (Ruthven 2008 ; Gujisaite 2008)).

I.3.1 Différent modèles décrivant l'adsorption

Différents modèles permettent de décrire l'adsorption de soluté sur la surface d'un solide. Ces modèles sont classés en deux catégories : les modèles empiriques et les modèles thermodynamiques (voir Sparks, 2003 et Butt et al., 2003 par exemple).

I.3.1.1 Modèles empirique-Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent la relation entre l'activité (ou la concentration) à l'équilibre en solution d'un soluté et la quantité de soluté adsorbé sur la surface du solide à une température constante. Il est important de noter que les isothermes d'adsorption sont des données macroscopiques purement descriptives et ne renseignent pas sur les mécanismes réactionnels impliqués.

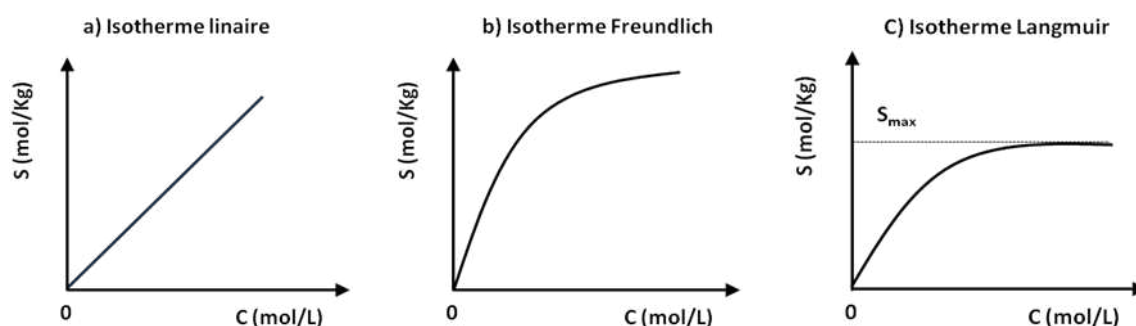


Figure I.7 : Schéma de différentes isothermes empiriques (d'après Tan, 2011).

Isotherme linéaire

Ce modèle (figure I.7a) est le plus simple et suppose que la concentration de soluté adsorbé S (mol/kg) est proportionnelle à la concentration de soluté en solution C (mol/L).

$$S = K_d C \quad \text{Equation I-1}$$

avec K_d appelé coefficient de distribution (L/kg). Ce modèle est très souvent utilisé pour décrire l'adsorption d'un élément trace sur une surface solide. Rappelons cependant que généralement le K_d n'est pas une constante thermodynamique et est fortement dépendant des conditions physico-chimiques (pH, présence de compétiteurs, force ionique) dans lesquelles il a été mesuré.

Isotherme de Freundlich

Cette isotherme (figure I.7b) relie la concentration adsorbée à la concentration en solution par l'équation suivante:

$$S = K_F C^{n_F}$$

Equation I-2

où K_F et n_F sont des coefficients empiriques. Quand $n_F = 1$, l'isotherme est linéaire et K_F correspond au K_d mentionné ci dessus. L'isotherme de Freundlich décrit généralement l'adsorption sur une surface hétérogène. Les sites de haute affinité sont rapidement occupés, ce qui explique l'augmentation linéaire à faible concentration d'adsorbat.

Isotherme de Langmuir

Initialement développé pour l'adsorption monocouche de gaz, cette approche permet de décrire l'adsorption d'un soluté sur un solide en introduisant une concentration maximum de soluté adsorbé (figure I.7c). La forme générale de l'isotherme de Langmuir est :

$$S = S_{max} \frac{K_L C}{1 + K_L C}$$

Equation I-3

avec S_{max} la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant (mol/kg), K_L (L/Mol), la constante de Langmuir. L'application de ce modèle pour des systèmes hétérogènes est critiquable due aux hypothèses intrinsèques du modèle : 1) adsorption sur des surfaces planes dont tous les sites sont identiques; 2) les adsorbats forment une monocouche car la stoechiométrie entre l'adsorbat et le site d'adsorption est de type 1:1 ; 3) l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites et est indépendant du taux de l'occupation du site.

Ces différents modèles empiriques sont capable de décrire l'adsorption quand les conditions physico-chimiques restent constantes, En revanche, ils ne permettent pas de prédire les phénomènes d'adsorption/désorption dans d'autres conditions physico-chimiques que dans celles avec lesquelles ils ont été obtenus. Par exemple, ils ne peuvent pas prendre en compte d'éventuelles variations de pH et de force ionique ainsi que la présence de compétiteurs (Davis et Kent, 1990 ; Yiacoumi et Tien, 1995). Il est donc nécessaire d'avoir des modèles plus élaborés qui en particulier prennent en compte de façon explicite la variabilité des conditions physico-chimiques possibles du milieu. Ce peut être le cas des modèles basés sur la thermodynamique des équilibres chimiques.

I.3.1.2 Les modèles thermodynamiques

Les modèles thermodynamiques ont été développés pour surmonter les désavantages des modèles empiriques. Ces modèles permettent de décrire l'adsorption à l'échelle macroscopique.

I.3.1.2.1 Complexation de Surface

L'Interface de deux phases a été abordée mathématiquement par J.W.Gibbs (Everett, 1972 ; Erbil, 2006). Dans le système idéal, l'hypothèse est que la surface du solide est plane, et que les phases solide et liquide sont séparées par une couche limite infiniment mince, nommée plan de séparation de Gibbs (Figure I-8a). Dans le système réel (figure I-8b), l'interface a une certaine épaisseur ΔX , et ses propriétés extensives varient graduellement entre celles de la phase solide et celles de la phase liquide. On considère que les deux phases ont leur propriétés intrinsèques jusqu'à cette surface, et que tous les excès d'énergies par rapport aux deux phases se localisent dans cette l'interface (figure I-8b).

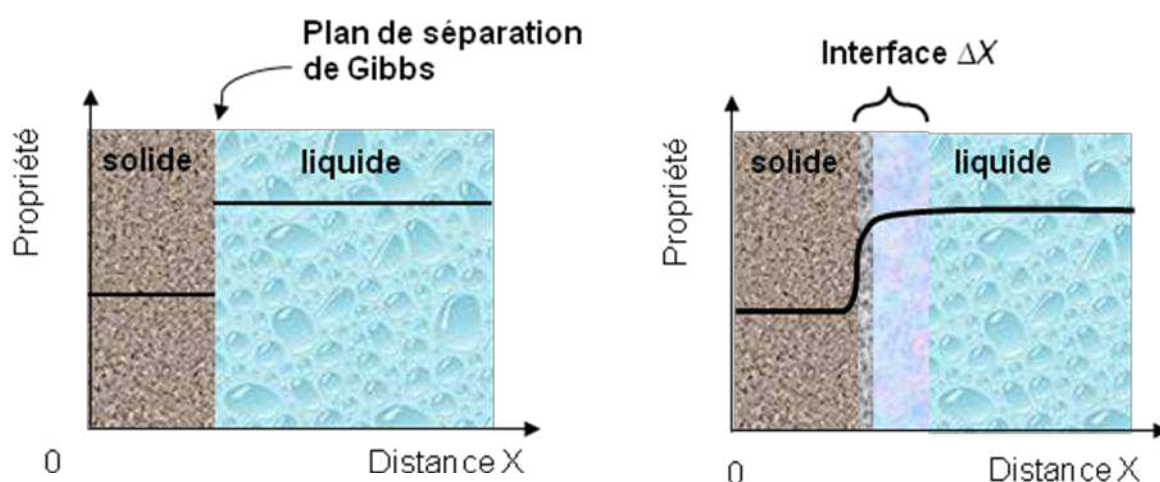


Figure I.8 : a) Système idéal avec le plan de séparation de Gibbs. b) Système réel avec l'interface ayant une épaisseur ΔX .

Les charges de surface d'un solide σ exprimée en densité (C/m^2) peuvent provenir :

- (1) des charges structurales permanentes, existant dans le réseau cristallin d'un minéral comme par exemple des substitutions isomorphes des Si^{4+} par Al^{3+} dans les couches tétraédriques.
- (2) des charges de surface qui sont liées à des réactions avec les groupements fonctionnels existant en bordure des particules, aux endroits où les liaisons sont rompues. Dans le cas des oxydes, ces réactions sont les réactions de protonation/déprotonation des groupements $-OH$ des bords des particules, auxquelles s'ajoutent les réactions formant des complexes de coordination avec ces groupements (Davis & Kent, 1990). La somme des charges résultant de ces deux phénomènes est considérée comme étant la charge nette de surface du solide.

En général, la charge nette de surface n'est pas nulle lorsque le solide est en contact avec une solution. Afin de contrebalancer ce déficit de charge, les ions de la solution

(contre-ions) viennent s'accumuler dans un espace proche de la surface du solide. On peut définir une première couche dite compacte où les interactions entre les ions et la surface du solide sont d'ordre ionique, covalentes ou électrostatiques et une seconde couche, dite diffuse, où les interactions des ions avec le solide sont moins spécifiques. Cette représentation du solide et de son interface avec la solution est décrite comme une double couche électrique, où le potentiel électrique décroît d'une valeur initiale à la surface du solide jusqu'à zéro dans la solution. Les premiers modèles reportés dans la littérature pour décrire la double couche électrique (**Electric Double Layer model** en anglais) ont été proposés. Helmholtz (1879), considérant l'interface comme un condensateur plan, la variation de potentiel électrique de l'interface est dans ce cas linéaire entre la surface de solide et une certaine distance dans la solution. Le modèle de Gouy-Chapman prévoit une double couche diffuse, où le potentiel à l'interface s'étendue progressivement en fonction de la distance. A partir de l'équation de Poisson-Boltzmann, il est possible de décrire la variation de potentiel électrique en fonction de la distance de l'interface. Enfin le modèle de Stern postule l'existence d'une couche compacte à l'interface (de type Helmholtz), ainsi qu'une couche diffuse (de type Gouy-Chapman) au delà de la couche compacte jusqu'à la zone de potentiel uniforme. Tous ces modèles considèrent que les charges sur la surface du solide sont compactes et localisées sur une surface plane. Ils ne diffèrent que par la façon de décrire la distribution des charges dans la phase liquide (Nagy & Kónya, 2009).

Basé sur ces travaux précédents, divers modèles de complexation de surface ont été proposés pour décrire l'adsorption d'un point de vue plus mécanistique. Contrairement aux modèles de Gouy-Chapman et Stern, les modèles de complexation de surface considèrent que les effets électrostatiques ne sont que les facteurs secondaires par rapport aux interactions chimiques de surface (Davis & Kent, 1990).

Reposant sur une approche mécanistique, les modèles de complexation de surface cherchent à quantifier l'adsorption en termes chimiques et électrostatiques. Par exemple, pour l'espèce de surface $\triangleright S - O^-_{(o)}$ résultant de la réaction de déprotonation suivante :

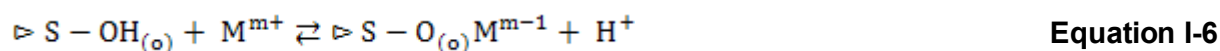


la constante d'équilibre intrinsèque $K^i_{\triangleright S - O^-_{(o)}}$ est

$$K^i_{\triangleright S - O^-_{(o)}} = \frac{a_{\triangleright S - O^-_{(o)}} a_{H^+}}{a_{\triangleright S - OH_{(o)}}} e^{-\frac{F\psi_s}{RT}} \quad \text{Equation I-5}$$

où α est l'activité des espèces de surface ψ_s est le potentiel électrique de surface.

Si on considère l'adsorption spécifique d'un cation M^{m+} , la réaction est représentée par l'équation ci-dessous:



La constante d'équilibre intrinsèque pour l'adsorption spécifique est :

$$K_{\triangleright S-O_{(o)}M}^i = \frac{a_{\triangleright S-O_{(o)}M^{m-1}} a_{H^+}}{a_{\triangleright S-OH_{(o)}} a_{M^{m+}}} e^{\frac{(m-1)F\Psi_s}{RT}} \quad \text{Equation I-7}$$

où a est l'activité du complexe de surface, Ψ_s est le potentiel électrique de surface.

Les modèles les plus courants de complexation de surface qui sont proposés dans la littérature sont présentés ci dessous.

Modèle de la couche diffuse

Ce modèle a été élaboré par Stumm et ses collaborateurs (1970). Il considère que tous les ions spécifiquement adsorbés se comportent comme des complexes de coordination dans le plan de la surface solide (plan (o)), et les contre-ions dissociés sont dans la couche diffuse (plan (d)). Ce modèle prend en compte la force ionique d'une façon explicite à l'aide des équations qui décrivent la relation entre la charge et le potentiel électrique :

$$\sigma_d + \sigma_o = 0 \quad \text{Equation I-8}$$

$$\sigma_d = -\sqrt{8\varepsilon RTI} \sinh\left(\frac{zF\psi_d}{2RT}\right) \quad \text{Equation I-9}$$

$$\psi_d = \psi_o \quad \text{Equation I-10}$$

avec σ_d la charge de la couche diffuse (C/m²), σ_o la charge de surface du solide (C/m²), ψ_d le potentiel électrique de la couche diffuse (V) et ψ_o le potentiel électrique de surface du solide (V), ε la permittivité de diélectrique (F/m), R la constante des gaz parfaits, T la température (K) et F la constante de Faraday (C), I la force ionique de la solution (mol/L).

Modèle de la capacité constante

On peut tracer l'origine de ce modèle dans les travaux de Schindler et Kamber (1968). Ce modèle est un cas spécial du modèle de la couche diffuse. En théorie, ce modèle n'est valable que pour les systèmes solide-solution où la solution a une force ionique élevée, typiquement >0,1 mol/L (la couche diffuse est assimilée à un plan). La densité de charge de surface σ_o (C·m⁻²) est proportionnelle au potentiel électrique de surface ψ_o (V):

$$\sigma_o = C\psi_o \quad \text{Equation I-11}$$

où C ($F \cdot m^{-2}$) est la capacité du condensateur (l'interface solide-solution se comporte comme un condensateur plan).

Modèle de la triple couche

Le modèle de la triple couche a été développé par Davis et ses collaborateurs (Davis et al., 1978 ; Davis et Leckie 1978). En introduisant à l'intérieur de la couche compacte un plan (β) où viennent se positionner des ions de l'électrolyte (ayant une affinité normalement plus faible que les ions spécifiquement sorbés), ce modèle permet de prendre en compte l'effet des ions compétiteurs autres que H^+ et OH^- . Les relations charge-potential du modèle de la triple couche sont suivantes :

$$\sigma_o + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad \text{Equation I-12}$$

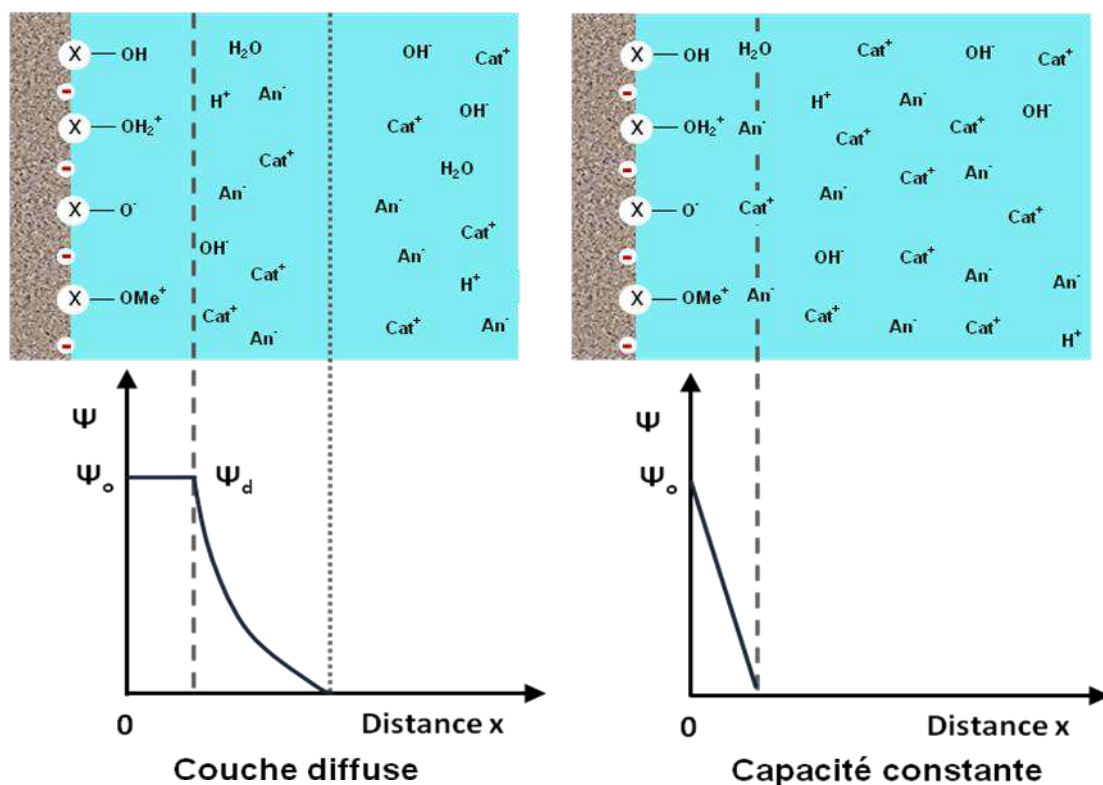
$$\sigma_o = C_1(\psi_o - \psi_\beta) \quad \text{Equation I-13}$$

$$\sigma_d = C_2(\psi_d - \psi_\beta) \quad \text{Equation I-14}$$

$$\sigma_d = -\sqrt{8\varepsilon RTI} \sinh\left(\frac{zF\psi_d}{2RT}\right) \quad \text{Equation I-15}$$

C_1 et C_2 sont des capacités ($F \cdot m^{-2}$) des condensateurs des deux couches compactes de Helmholtz interne et de Helmholtz externe respectivement.

Ces trois modèles de complexation de surface sont présentés dans la figure I.9.



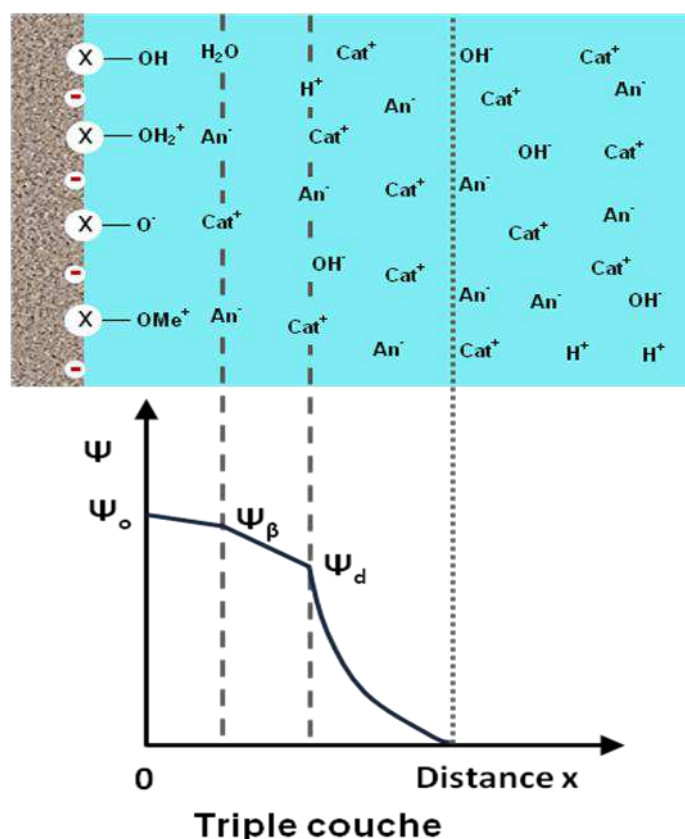


Figure I.9 : Explication schématique des trois modèles de complexation de surface (modifié d'après Goldberg et al., 2007).

Dans ces modèles de complexation de surface classiques, les sites d'adsorption sont des groupements OH amphotères (voir Tableau I.2), pouvant accepter ou libérer des protons. Ainsi la réaction est fortement dépendante du pH. Des cations sont adsorbés sur les sites de surface en réponse aux forces chimiques et coulombiennes. Ainsi, ces modèles nécessitent une identification des groupements fonctionnels susceptibles de fixer ou libérer des ions, une détermination de la charge nette de surface du solide et la stœchiométrie de la réaction d'adsorption sur chacun des groupements fonctionnels identifiés.

Les modèles MUSIC (**M**ulti-**S**ite **C**omplexation) ou CD (**C**harge **D**istribution)-MUSIC élaboré par Hiemstra et Riemsdijk (Hiemstra et al., 1989 ; Hiemstra et Riemsdijk 1996) permettent de mettre en évidence les différents types de sites à partir de considérations cristallographiques et leur réactivité acide-base est évaluée à partir de corrélations établies avec les équilibres de formation de complexes hydroxyles en solution. Cette prise en compte de la composition chimique de la surface des cristaux peut être vérifiée par des mesures spectroscopiques appropriés (in-situ spectroscopie infrarouge, EXAFS, TEM) ou par des calculs de modélisation moléculaire (Fernandes et al, 2012 ; Merkel et Planer-Friderich, 2008).

Couche diffuse	Capacité constante	Triple couche
Protonation/Deprotonation des sites d'adsorption $\triangleright S - OH_{(o)} + H^+ \rightleftharpoons S - OH_2^+_{(o)} \quad K^+$ $\triangleright S - OH_{(o)} + H^+ \rightleftharpoons S - O^-_{(o)} + H^+ \quad K^-$		
Formation de complexes de coordination (adsorption spécifique, affinité élevée) $\triangleright S - OH_{(o)} + M^{m+} \rightleftharpoons S - OM^{m-1}_{(o)} + H^+ \quad K_m$		
Formation de complexe de sphère externe (effet de compétiteur)		
Pas possible	Pas possible	$\triangleright S - OH_{(o)} + Cat^+ \rightleftharpoons S - OCat_{(o)} + H^+, K_{Cat}$
Relation densité de charge – potentiel		
$-\sigma_o = \sigma_d = -0.118\sqrt{I} \sinh\left(\frac{zF\psi_d}{2RT}\right)$ $\psi_d = \psi_o$	$\sigma_o = C\psi_o$	$\sigma_d = -0.118\sqrt{I} \sinh\left(\frac{zF\psi_d}{2RT}\right)$ $\sigma_o = C_1(\psi_o - \psi_\beta)$ $\sigma_d = C_2(\psi_d - \psi_\beta)$
Paramètres du modèle ajustable^a		
K^+, K^-, N_s	K^+, K^-, N_s, C	$K^+, K^-, K_{Cat}, N_s, C_1, C_2$

^a N_s : densité de site (sites·m⁻²)

Tableau I.2 : Comparaison récapitulative des principaux modèles de complexation de surface (d'après Hayes et al., 1990).

I.3.1.2.2 Echange d'ions

Les modèles d'échange d'ions ont tout d'abord été élaborés par des chimistes, comme Trémillon (1965) qui s'intéressaient à isoler des substances chimiques présentes dans des solutions sur des phases solides échangeuses (minéraux argileux, résines synthétiques). Contrairement aux modèles de complexation de surface, les modèles d'échange d'ions ne cherchent pas à décrire le fonctionnement de la double couche électrique à l'échelle microscopique. Ces modèles considèrent que l'interface solide/solution fait partie de la surface du solide et qu'à l'état d'équilibre, le système est constitué de deux phases homogènes non miscibles et électriquement neutres (Figure I.10). En conséquence, on n'a pas besoin d'inclure de terme électrostatique quand on utilise la loi d'action-masse pour décrire la distribution élémentaire à l'état d'équilibre.

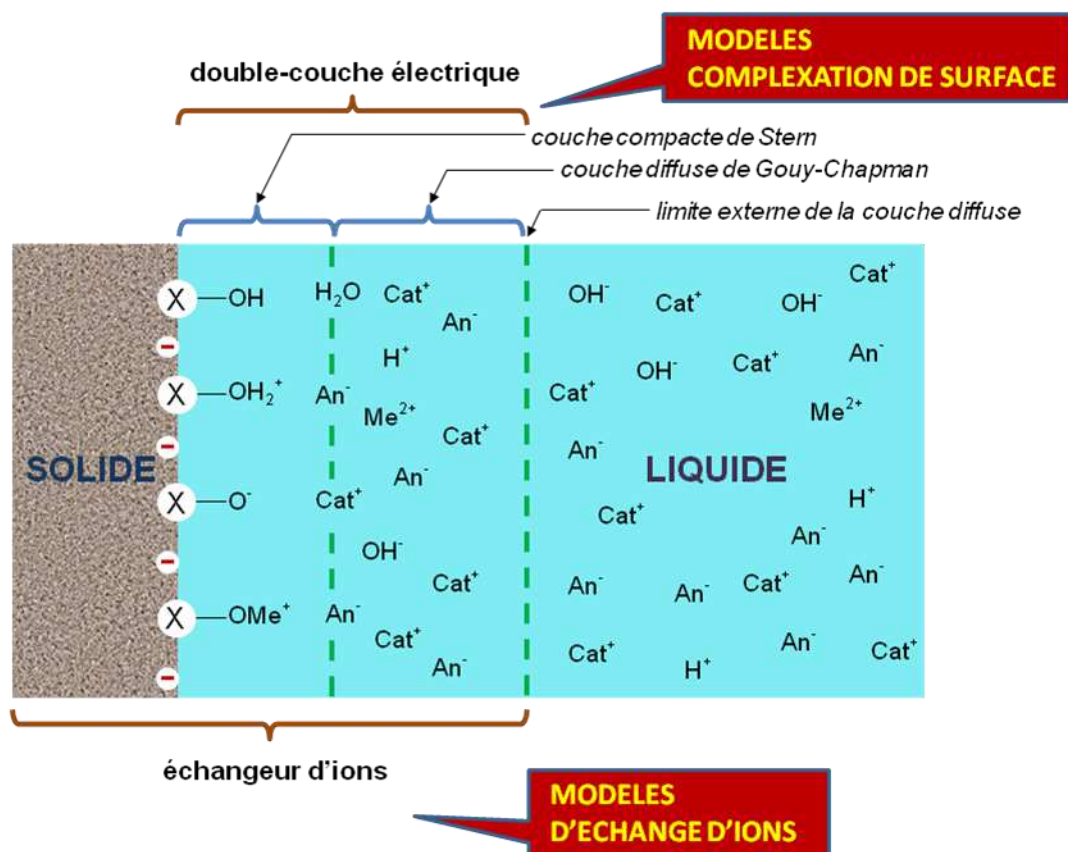
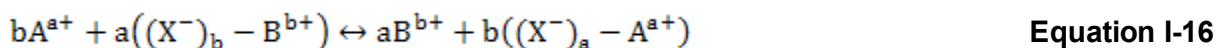


Figure I.10 : Différences entre les modèles de complexation de surface et d'échange d'ions (modifié d'après Peynet, 2003).

1.3.1.2.2.1 Formalisme d'échange cationique

Une réaction d'échange d'ions peut être écrite sous la forme générique notée ci-dessous:



où X^- représente l'échangeur d'ion. Cette réaction peut être décrite par la loi d'action de masse avec la constante d'équilibre associée:

$$K_{eq} = \frac{(B^{b+})^a ((X^-)_a - A^{a+})^b}{(A^{a+})^b ((X^-)_b - B^{b+})^a} \quad \text{Equation I-17}$$

avec

K_{eq} : constante d'équilibre d'échange

() : activité des espèces dissoutes et adsorbées

Les activités des solutés peuvent être calculées à partir de modèles bien connus tels que celui de Debye-Huckel ou de Davies (voir annexe),

$$(A^{a+}) = [A^{a+}] \times \gamma_A \quad \text{Equation I-18}$$

avec

$[]$: concentration des ions en solution (mol/L)

γ : coefficient d'activité des ions en solution (L/mol)

Les activités des espèces adsorbées sur les sites d'échange ne sont pas connues. De nombreux modèles ont été proposés dans la littérature (Gaines and Thomas, 1953; Marinsky, 1995; Sauvé, 1995; Stoessell, 1998) pour s'affranchir des coefficients d'activité des espèces adsorbées tels que les formalismes de Vanselow, Gapon ou Gaines -Thomas.

Convention de Vanselow

Pour l'activité des ions sorbés, cette convention utilise la fraction molaire telle que :

$$\bar{N}_A = \frac{[(X^-)_a - A^{a+}]}{[(X^-)_a - A^{a+}] + [(X^-)_b - B^{b+}]} \quad \text{Equation I-19}$$

$$((X^-)_a - A^{a+}) = f_A^V \times \bar{N}_A \quad \text{Equation I-20}$$

Avec

\bar{N} : fraction molaire des ions adsorbés

$[]$: concentration des ions adsorbés (mol/kg)

f^V : coefficient d'activité de Vanselow des ions adsorbés

ainsi, on peut obtenir le coefficient de sélectivité Vanselow $K_{A/B}^V$

$$K_{A/B}^V = \frac{(B^{b+})^a (\bar{N}_A)^b}{(A^{a+})^b (\bar{N}_B)^a} = K_{sq} \times \frac{(f_B^V)^b}{(f_A^V)^a} \quad \text{Equation I-21}$$

Convention de Gaines-Thomas

Cette convention suppose que l'activité des ions adsorbés est égale à leurs fractions équivalentes. Elle s'exprime de la façon suivante :

$$\overline{E}_A = \frac{\alpha[(X^-)_a - A^{a+}]}{\alpha[(X^-)_a - A^{a+}] + b[(X)_b - B^{b+}]} = \frac{\alpha[(X)_a - A^{a+}]}{CEC} \quad \text{Equation I-22}$$

$$((X^-)_a - A^{a+}) = f_A^{GT} \times \overline{E}_A \quad \text{Equation I-23}$$

avec

\overline{E} : fraction de charge des ions adsorbés

$[\]$: concentration des ions adsorbés (mol/kg)

f^{GT} : coefficient d'activité de Gaines-Thomas des ions adsorbés

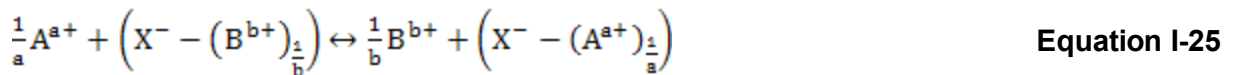
CEC : capacité d'échange cationique (mol/kg)

De cette manière on définit le coefficient de sélectivité de Gaines-Thomas : $K_{GT\ A/B}$

$$K_{GT\ A/B} = \frac{(B^{b+})^a (\overline{E}_A)^b}{(A^{a+})^b (\overline{E}_B)^a} = K_{eq} \times \frac{(f_B^{GT})^b}{(f_A^{GT})^a} \quad \text{Equation I-24}$$

Convention de Gapon

La convention de Gapon est basée sur une équation de réaction différente (équation I-25), cette convention suppose que les sites X^- sur l'échangeur sont négativement monochargés et en conséquence, la stœchiométrie pour l'espèce adsorbée dans les réactions d'échange est égale à 1:



Il utilise également les fractions équivalentes comme la convention de Gaines-Thomas:

$$\overline{X}_A = \frac{\alpha \left[X^- - (A^{a+})_{\frac{1}{a}}\right]}{\alpha \left[X^- - (A^{a+})_{\frac{1}{a}}\right] + b \left[X^- - (B^{b+})_{\frac{1}{b}}\right]} = \frac{\alpha \left[X^- - (A^{a+})_{\frac{1}{a}}\right]}{CEC} \quad \text{Equation I-26}$$

$$\{(X^-)_a - A^{a+}\} = f_A^G \times \overline{X}_A \quad \text{Equation I-27}$$

\overline{X}_A : fraction de charge des ions adsorbés sur les sites

$[\]$: concentration des ions adsorbés sur les sites (mol/L)

CEC : capacité d'échange cationique (mol/kg)

f^G : coefficient d'activités de Gapon des ions sorbés

Ainsi, on peut obtenir le coefficient de sélectivité de Gapon $K_{A/B}^G$:

$$K_{A/B}^G = \frac{\{B^{b+}\}^{\frac{1}{b}} X_A}{\{A^{a+}\}^{\frac{1}{a}} X_B} \quad \text{Equation I-28}$$

Davis (1950) a montré que la convention de Vanselow était une forme d'approximation d'une équation plus sophistiquée dérivée de la thermodynamique des équilibres chimiques. La constante de sélectivité de Vanselow $K_{A/B}^V$ est liée à la constante d'équilibre K_{eq} à l'aide de l'équation suivante (Sparks, 2003) :

$$\ln K_{eq} = \int_0^1 \ln K_{A/B}^V d\bar{E}_A \quad \text{Equation I-29}$$

Selon cette équation, traçant la courbe de $\ln K_{A/B}^V$ en fonction de E_A , on peut ainsi calculer $\ln K_{eq}$ en intégrant la surface sous la courbe entre $\bar{E}_A = 0$ et $\bar{E}_A = 1$. De la même façon Gaines et Thomas (1953) ont proposé une approche permettant de calculer les coefficients d'activité des espèces adsorbées sur le solide. Cependant, à ce jour, il n'existe aucune étude expérimentale permettant d'évaluer l'activité des espèces adsorbées dans les processus de rétention.

Appelo et al. (1993) ont comparé l'efficacité de ces trois conventions pour décrire les données observées avec des coefficients d'échange constants pour les réactions d'échange binaires. Ils ont conclu que les conventions de Gaines-Thomas et de Vanselow fonctionnaient correctement alors que la convention de Gapon échouait à décrire les données expérimentales de manière adéquate. Ces conventions ont été largement utilisés dans la littérature pour décrire et prédire les évolutions à grande échelle des compositions d'eaux en milieu naturel (Carlyle et al. 2004; Appelo et al. 2008) ou le suivi de contaminants dans l'environnement (Steefel et al. 2003; Zachara et al. 2002).

A l'origine, ces modèles d'échange d'ions considèrent que tous les sites ont le même comportement car ces méthodes macroscopiques sont développées pour interpréter l'équilibre des échanges d'ions et non pas les mécanismes des réactions. Cependant, les modèles d'échange d'ions considérant implicitement un seul site d'échange ont montré leurs limites. Inspirés par les développements de modèles de complexation de surface, certains chercheurs ont introduit la notion multi-site dans les conventions classiques des modèles d'échange d'ions en étudiant le mécanisme d'échange d'ions en lien avec la structure de l'adsorbant, notamment sur les phyllosilicates (Sawhney, 1972).

Brouwer et al. (1983) ont présenté un modèle composé de trois types de sites d'échange distincts basé sur les isothermes d'adsorption de l'illite. Maes et al. (1985) ont proposé des approches différentes pour mettre en évidence des sites de haute affinité sur la montmorillonite. Pour cela, ils ont soumis la montmorillonite à des cycles de mouillage-séchage, ainsi qu'à un traitement visant à réduire la charge de surface (par compensation de charges avec Li^+). Ils ont indiqué qu'au moins quatre types de sites d'adsorption étaient nécessaires pour modéliser les données expérimentales obtenues sur la montmorillonite modifiée. Les résultats de simulations montrent que le nombre de sites de haute et moyenne affinité augmente en fonction du nombre de cycles de traitement mouillage-séchage, par contre le nombre de sites de faible affinité diminue. Il en résulte une diminution significative de la CEC totale, dont ils sont les contributeurs majeurs. Pour les échantillons avec une charge de surface réduite, une augmentation générale de la sélectivité avec le renforcement de la réduction de charge a été observée. Suite à leurs expériences ils ont proposé que les sites de haute énergie étaient principalement situés sur les bords des particules d'illites, alors que les sites de sélectivité intermédiaire plus abondants étaient probablement les interfoliaires des particules de montmorillonite. Cependant, la nature cristallographique exacte de ces sites d'adsorption reste encore ignorée. Cremers et al. (1988) ont analysé quantitativement la rétention de Cs^+ dans les sols. En utilisant AgTU (Argent thiourée) pour bloquer les sites planaires, ils ont mis en évidence les sites de bordure qui ont une affinité plus importante.

Malgré ces études mettant en évidence différents types de sites, l'utilisation d'un modèle monosite ou multisite et ainsi le choix du nombre de site et leurs performances pour interpréter les données expérimentales est toujours en débat dans la littérature. Poinssot et al. (1999) ont montré que seuls deux types de sites (haute affinité / faible capacité et faible affinité / grande capacité) étaient nécessaires pour décrire l'adsorption de Cs^+ sur l'illite. Zachara et al. (2002) ont proposé un modèle similaire avec deux sites (site planaire et site de bordure à quatre paramètres) pour décrire l'adsorption de Cs^+ dans les sédiments micacés d'Hanford. Tournassat et al. (2007) ont construit deux modèles différents pour interpréter les données expérimentales d'adsorption sur l'illite. Les isothermes d'échange Na/K, Na/Ca, Na/Mg ont été obtenus avec une normalité totale de Cl^- égale à 0.005 mol/L et à pH 5. Une variation des coefficients de sélectivité (Vanselow, Gaines-Thomas, Gapon) en fonction de la composition des échangeurs a été observée, en accord avec les résultats reportés par d'autres chercheurs (Shainberg et al, 1987; Sparks, 2003). Pour reproduire ces isothermes, deux modèles sont proposés : 1) un modèle monosite qui prend en compte le coefficient d'activité des espèces adsorbées; 2) un modèle à deux sites (un site de haute affinité et un site de faible affinité) basé sur la convention de Gaines-Thomas. Ils ont conclu que le modèle à deux sites est plus efficace à prédire la composition de l'échangeur pour différentes concentrations aqueuses de cations majeurs (modélisation directe). Par contre, ce modèle s'est avéré inapproprié pour calculer les concentrations des cations en solution à partir de

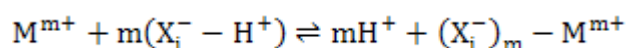
la composition de l'échangeur et la normalité totale de solution (modélisation inverse). Pour cela, le modèle monosite paraît mieux approprié. Tertre et al. (2011a) ont étudié l'influence de la force ionique et du rapport solide/liquide sur l'échange Ca-Na dans une montmorillonite. Ces auteurs ont montré qu'un modèle monosite sans prendre en compte H^+ et un modèle à 3 sites incluant la contribution de H^+ , pouvaient interpréter trois isothermes d'adsorption Na/Ca à pH=6.5 dans une certaine gamme de force ionique sans modification des coefficients de sélectivité (convention de Gaines-Thomas). Par contre ces coefficients de sélectivité ont dû être modifiés pour les deux modèles afin d'expliquer l'influence du rapport solide/liquide sur les isothermes. Cette dépendance a ensuite été levée par les auteurs en considérant l'effet Donnan, qui était significatif au plus grand rapport solide/liquide utilisé (Tertre et al, 2011b). Par ailleurs, d'autres auteurs comparant les modèles monosites et les modèles mutlisites ont souligné le désavantage des modèle à un site (Vulava et al., 2000; Voegelin et al. 2000; Sanchez-Vila et Bolster 2009).

De manière générale quel que soit le formalisme choisi, nous avons vu que ces modèles ont souvent des difficultés à représenter complètement les systèmes expérimentaux étudiés. Parmi les raisons invoquées, nous avons évoqué la difficulté d'accéder à l'activité des espèces adsorbées. D'autres raisons telles que la non prise en compte de la réactivité chimique de l'ensemble des sites sont certainement aussi importantes et seront d'autant plus importantes que nous avons à faire à des matériaux très complexes tels que les minéraux argileux. C'est pourquoi, le modèle des échangeurs d'ions que nous présentons à la suite, s'il ne permet pas de lever toutes les difficultés précédemment énoncées présente l'avantage de proposer une méthodologie permettant d'accéder au mieux à la réactivité du matériau sur une large gamme de conditions chimiques et en particulier du pH. De ce fait, on peut espérer avoir un modèle capable d'être prédictif.

I.3.1.2.3 Echangeurs d'ions multi-site

Les limites des modèles classiques d'échange d'ions reposent principalement sur les points suivants : (1) un seul type de sites ; (2) les sites se comportent comme des acides forts (dans le cas d'échange cationique) ; (3) l'adsorption des cations libres (non complexés) est uniquement prise en compte. Ces limites ont conduit nombreux chercheurs à approfondir la théorie des échangeurs d'ions, telle que l'introduction des différents types de sites (voir la discussion précédente). Parmi ces innovations, la plus poussée concerne le modèle des échangeurs d'ions multi-site proposé par Ly et ses collaborateurs (Ly et al., 1991 ; Gorgeon, 1994 ; Nolin, 1997, Peynet, 2003).

Dans le modèle des échangeurs d'ions multi-site, les réactions d'échange d'ions sont écrites en prenant le proton comme référence. Pour un type de site i ayant une charge négative X_i^- , l'échange entre le cation libre M^{m+} de l'élément (métallique) M avec H^+ est décrite par l'équation ci-dessous :



Equation I-30

En appliquant la loi d'action-masse, on peut définir la constante d'équilibre :

$$K_{mH/M}^i = \frac{(H^+)^m ((X_i^-)_m - M^{m+})}{(M^{m+}) (X_i^- - H^+)^m} \quad \text{Equation}$$

I-31

Avec

$K_{mH/M}^i$: constante d'équilibre du cation M en référence au proton sur le site X^- de type i de l'échangeur d'ions

() : activités des ions en solution (mol/L) ou adsorbés (mol/kg)

Comme discuté auparavant, l'activité des ions en solutions peut être calculée à l'aide des modèles bien élaborés tels que Debye-Hückel. Par contre, il n'existe aucun modèle théorique utilisable pour estimer les coefficients des activités des ions adsorbés, ainsi la constante $K_{mH/M}^i$ n'est pas accessible. Il est nécessaire de définir un coefficient de sélectivité qui peut être estimé facilement :

$$K_{mH/M}^{si} = \frac{(H^+)^m [(X_i^-)_m - M^{m+}]}{(M^{m+}) [X_i^- - H^+]^m} = \frac{\gamma_{H^+}^m [H^+]^m [(X_i^-)_m - M^{m+}]}{\gamma_{M(m)} [M^{m+}] [X_i^- - H^+]^m}$$

Equation I-32

$K_{mH/M}^{si}$: coefficient de sélectivité du cation M en référence au proton sur le site X^- de type i de l'échangeur d'ion

γ : coefficient d'activité des ions en solutions (L/mol).

[] : concentration des ions en solution ou adsorbés exprimée en mol/L ou mol/kg

Dans la solution, l'élément M peut exister sous forme de cation libre M^{m+} , mais aussi sous forme complexée. La relation entre la concentration en ions libres M^{m+} et la concentration totale de M est décrite par l'équation ci-dessous :

$$[M^{m+}] = \frac{[M]}{\alpha_{M^{m+}}} \quad \text{Equation I-33}$$

avec $\alpha_{M^{m+}}$ le coefficient de Ringböm pour l'espèce de cation libre M^{m+} (Ringböm, 1963). Le coefficient de Ringböm n'est pas une constante, il dépend du pH, du type de ligand et de sa concentration. Ainsi, on prend en compte explicitement la complexation aqueuse de l'élément par le coefficient de Ringböm si on s'intéresse uniquement à l'adsorption de la forme libre du cation.

Dans un système binaire, si on considère uniquement l'adsorption des cations libres, tous les sites sont saturés soit par H^+ ou M^{m+} . Dans ce cas-là, la concentration de sites CE_i (eq/kg) de type i est égale à la somme des concentrations équivalentes des espèces H^+ et M^{m+} adsorbés.

$$CE_i = [X_i^- - H^+] + m[(X_i^-)_m - M^{m+}] \quad \text{Equation I-34}$$

Si M est un élément monovalent ($m=1$, e.g. Na^+ , K^+ , Cs^+), on peut obtenir l'équation ci-dessous décrivant la concentration de M^+ adsorbé sur le type de site X_i^- :

$$[X_i^- - M^+] = \frac{CE_i}{1 + \frac{1}{K_{H^+/M^+}^{*i} \alpha_{M^+} \gamma_{M^+}} \cdot 10^{-pH}} \quad \text{Equation I-35}$$

Ainsi la concentration totale de M^+ adsorbé sur tous les sites est :

$$[M^+] = \sum_i [X_i^- - M^+] = \sum_i \frac{CE_i}{1 + \frac{1}{K_{H^+/M^+}^{*i} \alpha_{M^+} \gamma_{M^+}} \cdot 10^{-pH}} \quad \text{Equation I-36}$$

Si M est un élément bivalent ($m=2$, e.g. Mg^{2+} , Ca^{2+}), la concentration totale de M^{2+} adsorbé sur tous les sites est :

$$[M^{2+}] = \sum_i [(X_i^-)_2 - M^{2+}] \quad \text{Equation I-37}$$

$$[(X_i^-)_2 - M] = \frac{CE_i}{2} + \frac{1}{8} \frac{10^{-2pH}}{\alpha_{M^{2+}} \gamma_{M^{2+}} K_{2H^+/M^{2+}}^{*i}} - \frac{1}{8} \left(\frac{10^{-2pH}}{\alpha_{M^{2+}} \gamma_{M^{2+}} K_{2H^+/M^{2+}}^{*i}} \right)^2 + 8CE_i \frac{10^{-2pH}}{\alpha_{M^{2+}} \gamma_{M^{2+}} K_{2H^+/M^{2+}}^{*i}}$$

$$\text{Equation I-38}$$

En accord avec les équations I-35 et I-36, on constate que la concentration de métal M adsorbé augmente avec le pH pour atteindre le premier palier de saturation CE_1 , puis successivement les différents paliers CE_i correspondant aux concentrations des différents sites d'échange sur le matériau échangeur. L'évolution de la concentration de cations adsorbés en fonction de pH représente la courbe de saturation de l'échangeur par le métal M .

La Figure 1.11 représente une courbe de saturation de Na^+ obtenue sur la montmorillonite de Wyoming (Nolin, 1997). Elle montre le remplacement progressif de H^+ par Na^+ quand le pH augmente et les étapes de saturation successives des trois différents type de site d'adsorption (chaque palier est associé à la concentration d'un type de site). Cependant, il faut noter que la définition du type de site dans les modèles des échangeurs d'ions multi-site n'a pas de sens physique comme dans les modèles MUSIC et CD-MUSIC, mais plutôt un regroupement macroscopique des

sites ayant une affinité plus ou moins identiques. Avec l'équation I-36 ou I-38, on peut ajuster cette courbe de saturation pour obtenir les différentes concentrations de site et les coefficients de sélectivité H/Na correspondant à chacun des sites de la montmorillonite de Wyoming.

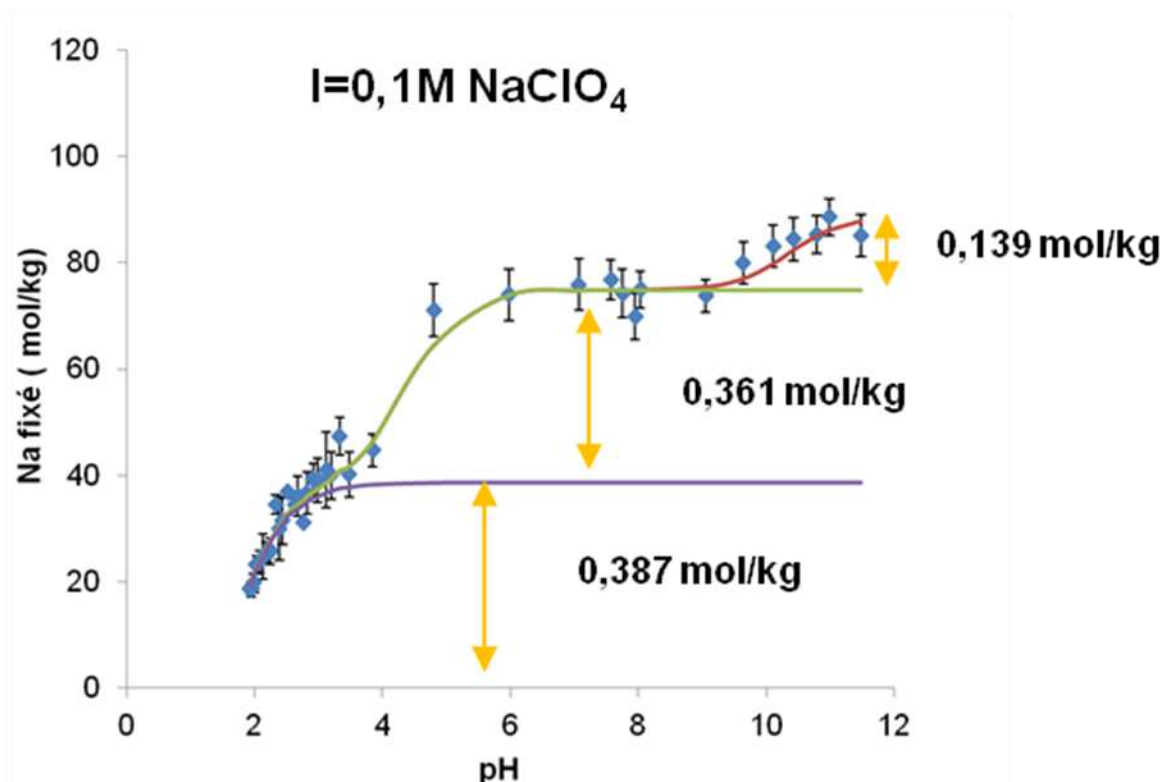


Figure I.11 : Courbe de saturation de Na sur une Na-montmorillonite. La hauteur de chaque palier correspond à la concentration de chacun des différents types de sites d'adsorption (points : données expérimentales; ligne : simulation par le modèle d'échange d'ions) (d'après Nolin, 1997).

Etant donné que différents cations peuvent avoir des affinités variées sur les sites d'adsorption d'un matériau, pour caractériser tous les sites majeurs, il faut obtenir les courbes de saturation pour les différents cations constitutifs des milieux étudiés (Jacquier et al., 2004). Différents minéraux courants dans les environnements naturels (minéraux argileux, oxy-hydroxydes, calcite, silice amorphe) ont déjà été caractérisés de cette façon (Gorgeon, 1994 ; Nolin, 1997 ; Peynet, 2003).

Les courbes de saturation ne permettent d'identifier que les sites majeurs ($CE_i > 10$ mmol/kg). Pour mettre en évidence et caractériser les sites mineurs ($CE_i < 1-2$ mmol/kg), il est nécessaire d'obtenir des isothermes d'adsorption du métal. Elles représentent la quantité de métal adsorbé à un pH fixé en fonction des concentrations de métal à l'équilibre en solution, depuis des concentrations à l'état de majeurs jusqu'à des concentrations à l'état de traces. Elles ont permis en particulier de mettre en évidence l'adsorption des éléments ayant une forte affinité

pour des sites de faible concentration tels que Cs et Zn (Baeyens et Bradbury, 1997 ; Jacquier et al., 2004). En ajustant les isothermes d'adsorption de ces cations, on peut obtenir la concentration des sites mineurs et les coefficients de sélectivité correspondants. La description mathématique de cette méthodologie est présentée ci-dessous.

Considérons l'adsorption d'un ion métallique divalent Me^{2+} , sur un absorbant homo-ionique (e.g. Na^+). Nous avons à considérer la rétention simultanée de H^+ , Na^+ et Me^{2+} . Pour chacun des cations en présence, les coefficients de sélectivité s'expriment de la façon suivante :

$$K_{2H/Me}^{si} = \frac{[(X_i^-)_2 - Me^{2+}][H^+]^2 \gamma_{H^+}^2}{[X_i^- - H^+]^2 [Me^{2+}]}$$
 Equation I-39

$$K_{H/Na}^{si} = \frac{[X_i^- - Na^+][H^+] \gamma_{H^+}}{[X_i^- - H^+][Na^+] \gamma_{Na^+}}$$
 Equation I-40

L'équation de conservation de la masse s'écrit comme suit :

$$CE_i = [X_i^- - H^+] + [X_i^- - Na^+] + 2[(X_i^-)_2 - Me^{2+}]$$
 Equation I-41

Combinant les équations I-39, I-40 et I-41, on obtient la concentration de l'espèce adsorbée $(X_i^-)_2 - Me^{2+}$:

$$[(X_i^-)_2 - Me^{2+}] = \frac{1}{8} \left(4CEC_i + A^2 B - \sqrt{A^4 B^2 + 8CEC_i A^2 B} \right)$$
 Equation I-42

$$\text{avec } A = 1 + \frac{K_{H/Na}^{si} \frac{[Na]}{\alpha_{Na}} \gamma_{Na^+}}{[H^+] \gamma_{H^+}} \quad \text{et} \quad B = \frac{[H^+]^2 \gamma_{H^+}^2}{K_{2H/Me}^{si} \frac{[Me]}{\alpha_{Me}} \gamma_{Me^{2+}}}$$

Si l'adsorbant est saturé par un cation majeur bivalent, par exemple Ca^{2+} , on peut calculer la concentration $[(X_i^-)_2 - Me]$ d'une façon similaire. Les coefficients de sélectivité sont

$$K_{2H/Me}^{si} = \frac{[(X_i^-)_2 - Me^{2+}][H^+]^2 \gamma_{H^+}^2}{[X_i^- - H^+]^2 [Me^{2+}]}$$
 Equation I-43

$$K_{2H/Ca}^{si} = \frac{[(X_i^-)_2 - Ca^{2+}][H^+]^2 \gamma_{H^+}^2}{[X_i^- - H^+]^2 [Ca^{2+}] \gamma_{Ca^{2+}}}$$
 Equation I-44

L'équation de conservation de masse s'écrit comme suit :

$$CE_i = [X_i^- - H^+] + 2[X_i^- - Ca^{2+}] + 2[(X_i^-)_2 - Me^{2+}]$$
 Equation I-45

$$[(X_i^-)_2 - Me^{2+}] = \frac{1}{16} \frac{(\sqrt{8CEC_i(CD+1)+D}-\sqrt{D})^2}{(CD+1)^2}$$
 Equation I-46

avec

$$C = \frac{K_{2H/AT}^{*i} \frac{[Ca]}{\alpha_{Ca}} \gamma_{Ca}}{[H^+]^2 \gamma_{H^+}} \quad \text{et} \quad D = \frac{[H^+]^2 \gamma_{H^+}}{K_{2H/Me}^{*i} \frac{[Me]}{\alpha_{Me}} \gamma_{Me^{2+}}}$$

La concentration totale de Me^{2+} est la somme des concentrations de métal adsorbé sur chacun des sites :

$$[Me^{2+}] = \sum_i [(X_i)_2 - Me^{2+}] \quad \text{Equation}$$

I-47

Ce modèle d'échangeurs d'ions multi-site a déjà été appliqué dans différentes études. Stammers et al. (1992) ont utilisé un modèle des échangeurs d'ions multi-site pour interpréter l'adsorption et la désorption des actinides sur des minéraux argileux. Peynet (2003) a étudié l'adsorption de Cs, Am(III) et Se(IV) à l'état de trace par des mélanges binaires ou ternaires de phases minérales (goethite, montmorillonite, calcite). A l'aide du modèle d'échangeur d'ions multi-site, il a montré que les paramètres de rétention (coefficients de sélectivité, concentrations de sites) des phases pures impliquées dans le mélange de phases étaient conservés et permettaient de prédire le comportement de l'assemblage polyminéral. Avec le modèle des échangeurs d'ions, Tertre et al. (2009) ont proposé un modèle en utilisant la montmorillonite du Wyoming (smectite basse charge) comme référence pour décrire et prédire l'adsorption de Zn(II) sur des sols et des sédiments naturels.

I.4 Milieux poreux

Les milieux poreux sont des matériaux contenant des espaces vides appelés pores qui sont délimités par une matrice solide. Ces pores interconnectés ou isolés, sont remplis par des fluides (liquide ou/et gaz). Le sol, vu sa composition, est un milieu poreux naturel complexe triphasique. Lorsque les pores d'un milieu poreux sont entièrement occupés par un seul fluide (souvent liquide), le milieu poreux est saturé. Les milieux poreux peuvent être consolidés ou non consolidés. Dans cette étude, on se concentre sur le milieu poreux non consolidé (sol naturel) saturé en eau. La porosité totale n_T , est définie par l'équation suivante :

$$n_T = \frac{\text{volume des pores}}{\text{volume des pores} + \text{volume de la matrice solide}} \quad \text{Equation I-48}$$

I.4.1 Transport dans un milieu poreux saturé

1.4.1.1 Echelle de l'étude d'un milieu poreux

Selon la loi de la conservation de la masse, pour une grandeur physique conservée ψ se déplaçant à une vitesse \vec{v} , pour tout volume V et de surface fermée S , on peut

utiliser l'équation de conservation pour relier sa variation dans le temps à sa variation dans l'espace :

$$\oint_S \psi \vec{v} dS + \int_V \frac{\partial \psi}{\partial t} dV = 0 \quad \text{Equation I-49}$$

Appliquant le théorème de Gauss, on peut obtenir sa forme locale nommée équation de continuité :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \nabla \cdot (\psi \vec{v}) = 0 \quad \text{Equation I-50}$$

A l'échelle microscopique, théoriquement, on peut appliquer l'équation de continuité pour décrire cette grandeur de n'importe quel point dans le milieu continu. Or, dans un milieu poreux, à l'échelle microscopique, la continuité n'est pas toujours valable (interface de différentes phases). Les notions caractéristiques telles que la porosité n'a plus de sens physique en dessous d'une certaine échelle microscopique. En plus, ce qu'on mesure dans l'expérience (concentration, conductivité par exemple) sont des valeurs moyennées à l'échelle macroscopique. On a donc besoin de trouver un lien qui permet de passer de l'échelle microscopique à macroscopique (homogénéisation) tout en permettant la définition de propriétés locales. Il existe deux méthodes pour répondre à ce problème, la notion de volume élémentaire représentatif (VER) (Bear et Verruijt, 1987) ou l'utilisation de la fonction aléatoire (Marle 1967).

1.4.1.2 Volume élémentaire représentatif (VER)

On définit la taille d'un volume élémentaire représentatif dans un milieu hétérogène en le considérant :

- suffisamment grand pour que les propriétés au sein de VER soient représentatives de l'ensemble du milieu, quelque soit les conditions limites du système,

- suffisamment petit pour que les variations des propriétés d'un domaine à un autre puissent être estimées par les équations de continuité, sans introduire d'erreur décelable par les instruments de mesure à l'échelle macroscopique.

La taille du VER est représentée dans la figure I.12 (modifié d'après Bear et Verruijt, 1987) :

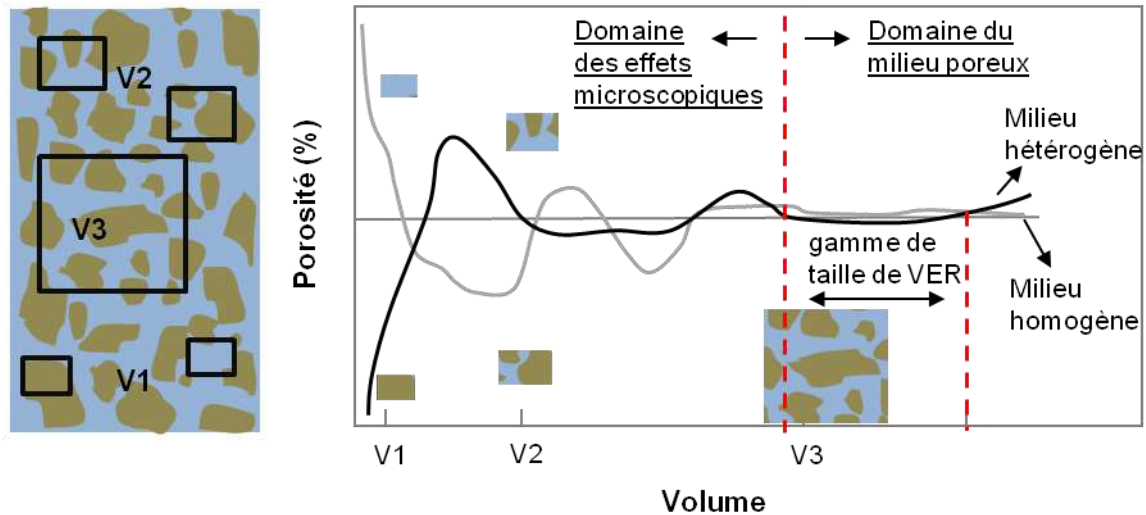


Figure I.12 : Variation de porosité en fonction de la taille du volume poreux investigué. Quand le volume est dans la gamme de taille de VER, la porosité dans ce volume est représentative de l'ensemble du milieu poreux (d'après Bear et Verruijt, 1987).

1.4.1.3 L'écoulement dans un milieu poreux saturé

La teneur en eau θ des milieux poreux peut considérablement influencer le transport des solutés : alternance des vitesses d'écoulement, variation du régime d'écoulement ou de l'accessibilité des sites de surface des minéraux. Comme le montre la figure I.13, dans les systèmes insaturés, le mode d'écoulement de l'eau peut changer de façon significative avec le degré de saturation du milieu poreux (Fesch et al., 1998).

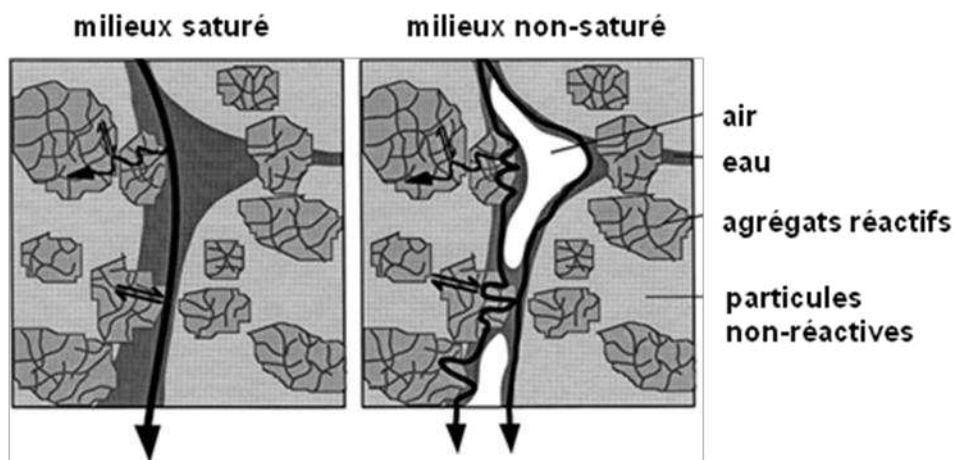


Figure I.13: Schéma de l'écoulement de l'eau dans un sol saturé et non-saturé (d'après Fesch et al., 2008).

Aussi, le développement de voies préférentielles d'écoulement dans les colonnes de sols non saturés introduit de l'hétérogénéité dans le transport des solutés à travers le milieu poreux et donc influence significativement les résultats expérimentaux (Lewis et Sjöström, 2010). Ainsi, la modélisation du transport devient complexe en raison de la présence de chemins préférentiels et de la multiplication des données d'entrée et des paramètres pour décrire le phénomène (Kim et al., 1995). Etant donné que le développement d'un modèle couplant les réactions chimiques et le transport est l'objectif de notre étude, il est dans notre intérêt d'étudier d'abord le phénomène de transport en conditions saturées.

I.4.1.3.1 La loi de Darcy

Dans un milieu poreux isotrope saturé, l'écoulement d'un fluide incompressible est régi par la loi de Darcy, découvert par H. Darcy en 1856 (Darcy, 1856) :

$$Q = -KA \frac{\Delta h}{L} \quad \text{Equation I-51}$$

Cette équation indique que le débit volumique Q (m³/s) est proportionnel à la différence des hauteurs piézométriques Δh (m) et à la section transversale A (m²) de

la colonne et inversement proportionnel à la distance d'écoulement L (m). Le signe

négatif dans l'équation indique que la direction du débit est inverse au gradient de pression. K (m/s) est la constante dite de conductivité hydraulique qui est égale à la perméabilité du milieu poreux k (m²) divisé par la viscosité du fluide μ (kg/m/s):

$$K = \frac{k}{\mu} \quad \text{Equation I-52}$$

Avec les méthodes d'homogénéisation présentées ci dessus (VER ou la fonction aléatoire), si on considère que le milieu poreux est un milieu continu (le fluide traverse toute la surface y compris la matrice solide), une vitesse fictive, la vitesse de Darcy q (m/s) (ou la vitesse de filtration), peut être définie comme étant le rapport entre le débit volumique Q (m³/s) et la section transversale A (m²):

$$q = \frac{Q}{A} \quad \text{Equation I-53}$$

I.4.3.1.2 Modèle pour le transport de soluté

L'objectif de la thèse étant de tester la modèle d'adsorption dans des conditions dynamiques par des expériences en colonne, on s'intéresse ici uniquement au transport de soluté en dimension 1D. Parmi les différents modèles pour simuler le

transport de soluté dans un milieu poreux saturé, on distingue notamment le modèle continu et le modèle de mélangeurs.

I.4.3.1.2.1 Modèle continu

En considérant le concept d'homogénéisation et l'équation de continuité, on peut obtenir l'équation d'advection-dispersion (EAD) suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(-D_H \frac{\partial C}{\partial x} + vC \right) = \delta \quad \text{Equation I-54}$$

Si on développe les termes, l'EAD devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D_H \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \delta \quad \text{Equation I-55}$$

avec C (mol/L) la concentration du soluté dans l'espace poral, v (m/s) la vitesse du fluide dans les pores, D_H (m²/s) le coefficient de dispersion hydrodynamique et δ (mol/L/s) le terme source. On peut y distinguer les trois termes correspondant aux divers processus opérant durant le transport du soluté : l'advection, la dispersion et la génération et/ou la consommation de soluté par des réactions chimiques (adsorption/désorption, dissolution/précipitation...).

I.4.3.2.1.2.1.1 L'advection

L'advection correspond au déplacement du soluté uniquement par le fluide en mouvement. La vitesse de fluide dans les pores v est reliée à la vitesse de Darcy q et à la porosité cinématique n_C par :

$$v = \frac{q}{n_C} \quad \text{Equation I-56}$$

où

$$n_C = \frac{\text{volume dans lequel l'eau peut circuler}}{\text{volume des pores} + \text{volume de la matrice solide}} \quad \text{Equation I-57}$$

Les différents phénomènes ayant un effet sur la porosité cinématique sont présentés dans la figure suivante :

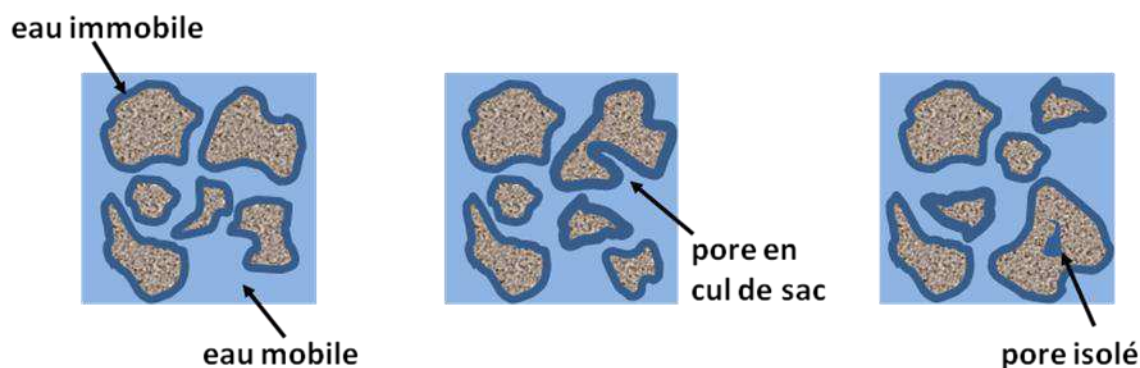


Figure I.14 : Différents phénomènes influençant la valeur de porosité cinématique d'une matrice hétérogène.

Le temps de séjour t_s (s) du soluté dans le milieu poreux, est calculé avec le rapport de la distance parcourue dans le milieu poreux L (m) et la vitesse du fluide dans les pores v (m/s).

$$t_s = \frac{L}{v}$$

Equation I-58

I.4.3.2.1.2.1.2 La dispersion hydrodynamique

La dispersion hydrodynamique D_H ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) résulte de deux phénomènes: la dispersion mécanique et la diffusion moléculaire. Ces deux phénomènes peuvent être décrits par les lois de Fick (figure I.15).

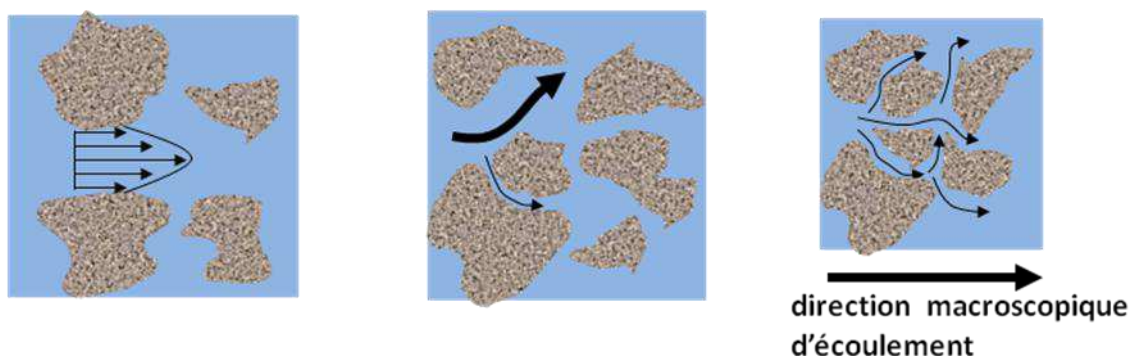


Figure I.15 : Les principales causes de la dispersion mécanique dans un milieu poreux : 1) distribution de vitesse à l'intérieur d'un pore ; 2) hétérogénéité de taille de pore ; 3) la variation de direction d'écoulement microscopique.

La dispersion mécanique provient de l'hétérogénéité des vitesses d'écoulement microscopiques dans le milieu poreux. La diffusion moléculaire est causée par le mouvement aléatoire dû à l'agitation moléculaire (mouvement Brownien). La diffusion

moléculaire et la dispersion macroscopique peuvent être prises en considération à l'aide de l'équation suivante :

$$D_H = D_L + D_e \quad \text{Equation I-59}$$

où

$$D_L = \alpha_L v \quad \text{Equation I-60}$$

avec D_L ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) le coefficient de dispersion, α_L (m) la dispersivité (longitudinale), D_e ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) le coefficient de diffusion effectif. Lallemande-Barrès et Peaudecerf (1978) ont montré qu'en règle générale, la dispersivité était de l'ordre de grandeur d'un dixième de la distance d'écoulement. Comme le mouvement Brownien des solutés se trouve uniquement dans la phase liquide (au sein de la matrice solide non poreuse la diffusion moléculaire n'est pas possible), la diffusion moléculaire est contrainte à l'espace poral. Il en résulte que le coefficient de diffusion effectif est inférieur au coefficient de diffusion moléculaire D_m ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Le rapport entre D_e et D_m est défini comme la tortuosité du milieu poreux :

$$\text{tortuosité} = \frac{D_e}{D_m} \quad \text{Equation I-61}$$

Le rapport de transferts de masse s'effectuant par advection et par diffusion est caractérisé par un nombre adimensionnel appelé nombre de Péclet P_e (De Marsily, 1986) :

$$P_e = \frac{vl}{D_m} \quad (\text{échelle microscopique}) \quad \text{Equation I-62}$$

$$P_e = \frac{vL}{D_H} \quad (\text{échelle macroscopique}) \quad \text{Equation I-63}$$

où l (m) est une longueur caractéristique du milieu poreux (taille moyenne des pores par exemple), L (m) est la longueur de la colonne. De nombreux auteurs (Pfankuch 1963, De Marsily 1986; Sahimi 2012; Bijeljic et al. 2004; Delgado 2007) ont montré qu'en fonction de la valeur du nombre de Péclet, pour l'écoulement longitudinal, cinq régimes pouvaient être en général définis, correspondant chacun à des contributions différentes de la dispersion mécanique et de la diffusion moléculaire (Figure I.16).

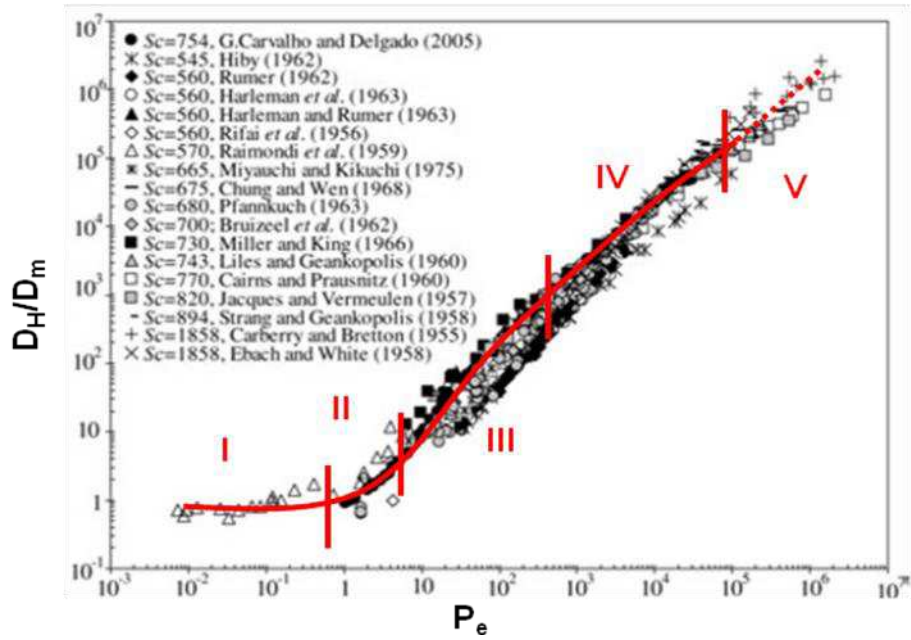


Figure I.16 : Différent régimes de dispersion en fonction du nombre de Péclet (d'après Delgado, 2007).

(I) $P_e < 10^{-0,5}$. Le rapport D_H/D_m est constant. Dans ce régime, la diffusion moléculaire est le principal contributeur à l'étalement du soluté, $D_H \cong D_s \cong D_m$.

(II) $10^{-0,5} < P_e < 5$. Le rapport D_H/D_m augmente en fonction avec P_e . Dans cette zone de transition, on observe une contribution de la dispersion mécanique qui est du même ordre de grandeur que celle de la diffusion moléculaire.

(III) $5 < P_e < 300$. Dans ce régime, la dispersion mécanique est le processus dominant avec la relation empirique :

$$\frac{D_H}{D_m} = 0,5 P_e^{1,2}$$

(IV) $300 < P_e < 10^5$. Dans ce domaine, la diffusion est négligeable et il existe une relation linéaire entre D_H et P_e .

(V) $P_e > 10^5$. La dispersion est dans le régime turbulent. Dans ce domaine, la loi de Darcy n'est plus valable.

Dans les domaines III et IV, lorsque $P_e > 10$, on peut généralement considérer que $D_H \cong D_L = \alpha_L v$. (De Marsily, 1986).

I.4.3.2.1.2.1.2 Le terme source (source/sink term)

Le terme source permet de prendre en compte la variation de concentration de soluté due aux divers processus chimiques. Pour un traceur inerte, ce terme est nul. Si l'adsorption est le seul processus chimique intervenant durant le transport de soluté, l'EAD peut s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D_H \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\rho_B}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} \quad \text{Equation I-64}$$

où θ est la teneur en eau (qui est égale à la porosité totale n_T si le milieu poreux est saturé en eau), ρ_B est la densité apparente ($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-3}$), S ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) est la concentration de soluté adsorbé sur la phase solide. Ainsi, on peut réécrire l'EAD de la façon suivante :

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D_H \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Equation I-65}$$

avec R le coefficient de retard proposé par De Marsily (1986) :

$$R = 1 + \frac{\rho_B}{\theta} K_d \quad \text{Equation I-66}$$

où K_d est le coefficient de distribution.

Le facteur de retard peut également être calculé comme le rapport entre le temps de séjour moyen du soluté réactif T_s' (s) et le temps de séjour d'un traceur inerte T_s (s) :

$$R = \frac{T_s'}{T_s} \quad \text{Equation I-67}$$

1.4.3.2.1.2.1.3 Solutions pour l'équation d'advection-dispersion

Des solutions analytiques correspondant à diverses conditions initiales et limites ont été proposées par de nombreux chercheurs pour résoudre l'EAD mentionnée ci dessus. On peut les trouver dans les ouvrages (Lallemand-Barrès, 1985; De Marsily, 1986). Dans le cas où une solution analytique n'est pas disponible, on est obligé d'employer les solutions numériques. Les principales méthodes sont : la méthode des différences finies, la méthode des éléments finis et la méthode des volumes finis. Le principe de base de ces méthodes est la discrétisation de l'EAD (qui est une équation aux dérivées partielles) (Wang et Anderson, 1995 ; Peyret, 1996; Rappaz et Deville, 1998; Eymard et al., 2000; Peiró et Sherwin, 2005).

Le code de simulation Phreeqc® utilise la méthode des différences finies explicite pour résoudre numériquement l'EAD associée avec des conditions initiales et limites particulières (Parkhurst et Appelo, 1999). Suivant le schéma de séparations des opérateurs, pour chaque pas de temps Δt et maille de taille Δx , le calcul débute par

celui du terme de transport advectif, puis tous les équilibres et les réactions chimiques sont pris en compte, suivi par le calcul du transport dispersif et enfin, une nouvelle fois celui du terme chimique. Ce schéma permet de diminuer les erreurs introduites dans le calcul (la dispersion numérique) et le nombre d'itérations entre les calculs des équilibres chimiques et du transport.

I.4.3.1.2.2 Modèles discrets

Les modèles des mélangeurs en cascades ont été développés à l'origine pour le génie chimique (Villermaux 1982). Ces modèles sont toujours basés sur le concept de la conservation de la quantité de matière, mais ne s'intéressent que peu aux phénomènes de transport à l'échelle microscopique. Le modèle des mélangeurs en cascade peut être utilisé pour décrire le transport des traceurs inertes (Fauré 1994; Lefèvre et al., 1996; André 1997). Pour les solutés réactifs, on y ajoute des termes d'interaction chimique. La description de ces modèles est présentée dans l'annexe.

I.4.3.1.2.3 Comparaison des deux modèles

Sardin et al. (1991) montrent que si l'écoulement est peu dispersif (exemple de l'écoulement à piston), les modèles discrets peuvent être considérés équivalents aux modèles continus. Néanmoins, les modèles continus offrent des avantages : ils sont plus détaillés (on peut distinguer les contributions de différents phénomènes), plus faciles à utiliser (moins de variables de transport à déterminer et détermination de paramètres par modélisation inverse au lieu de détermination graphique pour les modèles discrets). De plus, ils sont valables dans des conditions moins contraignantes (l'écoulement dispersif, injection en créneau), et sont transposables pour simuler le transport en 2D ou 3D.

I.5 Transport réactif-le couplage chimie-transport

Pour étudier la migration d'un cation métallique dans un milieu poreux, un modèle de transport réactif couplant les processus chimiques et le transport peut être utilisé. Généralement ce type de modèle traite l'adsorption et le mouvement du soluté réactif comme deux processus indépendants. Deux approches expérimentales ont souvent été utilisées.

La première consiste à effectuer des expériences de transport réactif en faisant percoler, par exemple, des solutions de compositions chimiques connues dans une colonne contenant la matrice solide d'intérêt et à mesurer les courbes de percées en sortie de colonne. A l'aide d'un modèle de transport validé au préalable, les coefficients de distribution K_d des solutés réactifs ainsi que les coefficients de sélectivité entre deux espèces chimiques peuvent être déterminés directement en

analysant les courbes de percées des solutés réactifs (Lefèvre et al., 1996 ; Černík et al., 1994 ; André 1997). Cette approche ne permet pas de construire un modèle prédictif de transport réactif au sens large car les coefficients de sélectivité déterminés ne sont valables que dans le domaine de conditions physico-chimiques considéré pour les expériences.

La seconde approche est dans un premier temps de valider le modèle d'adsorption en condition statique (batch), puis de le coupler avec un modèle de transport adéquat. Avec cette approche, les paramètres de transport sont déterminés à partir d'expériences de déplacement d'un traceur inerte. Les paramètres chimiques associés à l'adsorption sont obtenus par ajustement des données de rétention obtenues lors des expériences en batchs (Voegelin et al., 2000; Sullivan et al., 2003 ; Steefel, 2004).

Les modèles d'adsorption dans les modèles de transport réactifs sont principalement des modèles macroscopiques (échange d'ions ou échangeurs d'ions). Les modèles microscopiques de complexation de surface ont également été utilisés. Cependant, ils nécessitent la détermination d'un nombre important de paramètres (e.g., surface spécifique, densité de site, potentiel électrique de surface), difficilement accessibles quand on s'intéresse à des mélanges complexes de matériaux (sols, sédiments ou même mélanges reconstitués en laboratoire de phases minérales). Bradbury et Baeyens (1997) ont essayé d'utiliser un modèle hybride de complexation de surface et d'échange d'ion pour interpréter des données d'adsorption de Ni et Zn sur une montmorillonite saturée en Na. Ils ont remarqué que même avec un modèle de complexation de surface simple comme celui de la double couche diffuse (peu de paramètres ajustables), les résultats expérimentaux d'adsorption étaient difficilement reproduits. Le terme électrostatique dans le modèle de complexation de surface a dû être abandonné afin d'interpréter correctement les données expérimentales. Il faut d'ailleurs remarquer qu'à cause de la difficulté à bien contraindre certains paramètres comme la surface spécifique ou la densité de charge des minéraux individuels lorsqu'ils étaient localisés dans un assemblage polyphasique, certains auteurs ont été amenés à conclure qu'il était difficile d'interpréter les données d'adsorption des mélanges polyminéraux dans les conditions statiques à partir des propriétés d'adsorption de chacune de phases minérales constituant les mélanges (voir par exemple Davis et al., 1998).

Une approche alternative qui traite globalement les mélanges de phases comme une seule entité a permis de mieux interpréter les données expérimentales. Dans ce cas, le modèle est spécifique du milieu. Ces désavantages liés aux modèles de complexation de surface ont conduit à utiliser préférentiellement des modèles d'échange d'ion comme l'ont fait Voegelin et al. (2000) ou Steefel et al. (2003). Voegelin et al. (2000) ont également souligné l'importance de la détermination exacte de la concentration totale de sites d'échanges correspondant à la CEC. La concentration totale de sites est un paramètre intrinsèque des adsorbants. Cependant, comme mentionné précédemment, la mesure de la CEC dépend

fortement du pH pour lequel elle a été déterminée. Le fait de ne pas prendre en compte l'évolution de la composition de l'échangeur en fonction du pH dans les modèles classiques d'échange d'ions est certainement un point critique dans la modélisation du transport des cations.

Contrairement à ce qui est proposé habituellement dans la littérature, nous avons voulu tester la capacité d'un modèle d'adsorption décrivant des données de rétention des métaux en condition statique en régime dynamique. Dans ce cadre, nous utiliserons la théorie des échangeurs d'ions multi-site, et on supposera que les propriétés d'adsorption des systèmes solides complexes tels que des sols et des sédiments naturels, peuvent être décrites par celles des phases minéralogiques les plus réactives de ces assemblages. Ainsi, avec les propriétés d'adsorption de différentes phases pures minéralogiquement, on essaiera de proposer des modèles d'adsorption de systèmes complexes qui soient transposables à différents milieux et valables pour des conditions physico-chimique variables.

Etant donné que les sols naturels sont des systèmes très complexes, nous travaillerons avec un horizon spécifique qui est riche en minéraux argileux et contient très peu de matière organique (<1 m% C_{org}) (e.g. un horizon Bt). Les conditions expérimentales seront bien contrôlées afin que les processus d'adsorption-désorption soient les seules réactions impliquées dans la rétention des métaux. Ceci justifiera le fait d'appliquer notre modèle basé sur la théorie des échangeurs d'ions. Compte tenu que les cations majeurs sont des compétiteurs ubiquistes des métaux dans les milieux naturels pour les processus d'adsorption/désorption dans les sols, nous testerons dans un premier temps la performance du modèle d'adsorption, initialement obtenu en mode statique, à décrire des données obtenues en dynamique pour des cations majeurs (Ca et Na). Puis, dans un deuxième temps, des études avec des métaux (Zn) seront poursuivies si le modèle d'adsorption est validé dans le cas du transport des cations majeurs.

Chapitre II : Transport réactif de cations majeurs dans un sol naturel

Dans une première partie, nous résumerons la méthodologie qui a été adoptée et les principaux résultats qui ont été obtenus concernant le transport réactif de cations majeurs dans des colonnes de sols. Ce travail a amené à une publication soumise à Applied Geochemistry qui est reportée dans une deuxième partie.

Première partie :

Résumé en Français

Introduction

Dans le cadre d'études environnementales, comme la gestion de sites contaminés et la réhabilitation de sites pollués, il est nécessaire de comprendre et pouvoir prédire la migration des espèces métalliques dans les systèmes complexes comme les sols ou les sédiments naturels. Pour atteindre cet objectif, il est indispensable de développer des modèles de transport réactif couplant les processus de transport aux différentes réactions chimiques, intervenant en solution et aux différentes interfaces solide/minéraux présentes dans ces systèmes.

Au sein du L3MR, un modèle d'adsorption basé sur la théorie des échangeurs d'ions multi-sites a été développé (Ly et al., 1991; Nolin, 1997). En considérant les minéraux comme des échangeurs d'ions multi-sites, Tertre et al. (2009) ont réussi à décrire l'adsorption du Zn(II) dans les sols et des sédiments naturels en condition statique en considérant que les propriétés de rétention du sol (ou du sédiment) pouvaient être représentées par celles de la montmorillonite du Wyoming. Cette approche a permis en particulier de prendre en compte la variabilité de certaines conditions physico-chimiques rencontrées dans les milieux naturels, tels que la présence de différents ions compétiteurs (Na, Ca) et des variations de pH, concentration de Zn(II) en solution et force ionique du milieu.

Les objectifs de ce chapitre sont donc de : 1- construire un modèle de rétention représentatif d'une colonne de sol, sur la base de celui décrivant les propriétés d'échange de la montmorillonite du Wyoming avec le formalisme de la théorie des échangeurs d'ions, 2- intégrer ce modèle dans un code de transport réactif 1D (Phreeqc) (Parkhurst et Appelo, 1999) et 3- évaluer la capacité du modèle couplé à prédire des données expérimentales obtenues à partir d'expériences colonne. Dans un premier temps, nous avons voulu vérifier la capacité du modèle à reproduire le comportement de cations majeurs, tels que Na et Ca. L'étude concernant l'adsorption des métaux à l'état de trace sera présentée dans le chapitre III.

Approches

Des expériences de rétention en conditions dynamiques ont été réalisées à l'aide de colonnes de chromatographie en verre remplies d'un sol correspondant à un horizon (Bt) peu carbonaté et pauvre en matière organique d'un site géré par l'INRA dans la banlieue Nord Ouest de la région parisienne (échantillon R-DBZ ; pour plus de précisions voir Lamy et al., 2006). Cet échantillon a été préalablement caractérisé afin de déterminer ses propriétés physico-chimiques. Le sol étudié est constitué principalement de quartz et minéraux détritiques (70-75%) et d'une phase argileuse (20-25%) principalement composée d'illite, d'interstratifiés illite/smectite et de kaolinite. Nous considérerons que les propriétés d'adsorption de cet horizon sont principalement attribuées à la phase argileuse, dont les propriétés d'adsorption seront assimilées à celles d'une montmorillonite du Wyoming, comme précédemment évoqué (Tertre et al., 2009). Le modèle d'adsorption de l'horizon Bt est ensuite intégré au code de transport réactif (Parkhurst et Appelo, 1999). Les propriétés de transport de la colonne (dispersivité) sont déterminées à l'aide de la courbe de percée d'un traceur inerte (Cl^-).

Différentes expériences de transport réactif (débit, séquences des solutions injectées) correspondant à des déplacements de cations (échange Ca-Na) sont effectuées pour obtenir les courbes de percée de ces cations en fonction du temps (ou du nombre de volume de pore percolé). Ces données expérimentales sont ensuite comparées aux prédictions calculées par le modèle couplé afin d'évaluer la performance de ce dernier. Les modes opératoires utilisées permettent en particulier de tester la réponse du modèle à traiter des gradients chimiques importants.

Résultats et discussions

En comparant les courbes de percée obtenues avec des expériences menées avec une même séquence de solutions injectées mais avec des débits différents (6 et 9 mL/h), on peut constater que les résultats sont indépendants du débit, quelque soit l'ion analysé (H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^-). Cette observation implique qu'il n'y a pas d'effet cinétique dans ces deux expériences, ou que cet effet est identique aux deux débits utilisés et que donc l'utilisation d'un modèle thermodynamique pour interpréter les données est a priori possible.

Pour chaque expérience en colonne, les courbes de percée peuvent être divisées en différents domaines, correspondant à la séquence des solutions injectées. La courbe de percée mesurée pour l'anion Cl^- n'est qu'une simple déformation de la séquence d'injection, due à la dispersion cinématique. De ce fait, Cl^- est considéré comme un traceur inerte dans cette étude et les paramètres de transport, comme la dispersivité, sont déduits des courbes de percées de cet ion. En

revanche, les courbes de percée des cations Na^+ et Ca^{2+} sont le résultat des processus à la fois chimiques (adsorption-désorption) et physiques (transport advectif-dispersif) impliqués dans le système. La courbe de percée de H^+ , tracé sous forme du pH mesuré, traduit à la fois les réactions d'échange d'ions impliquant le proton mais aussi les équilibres du système calco-carbonique du milieu.

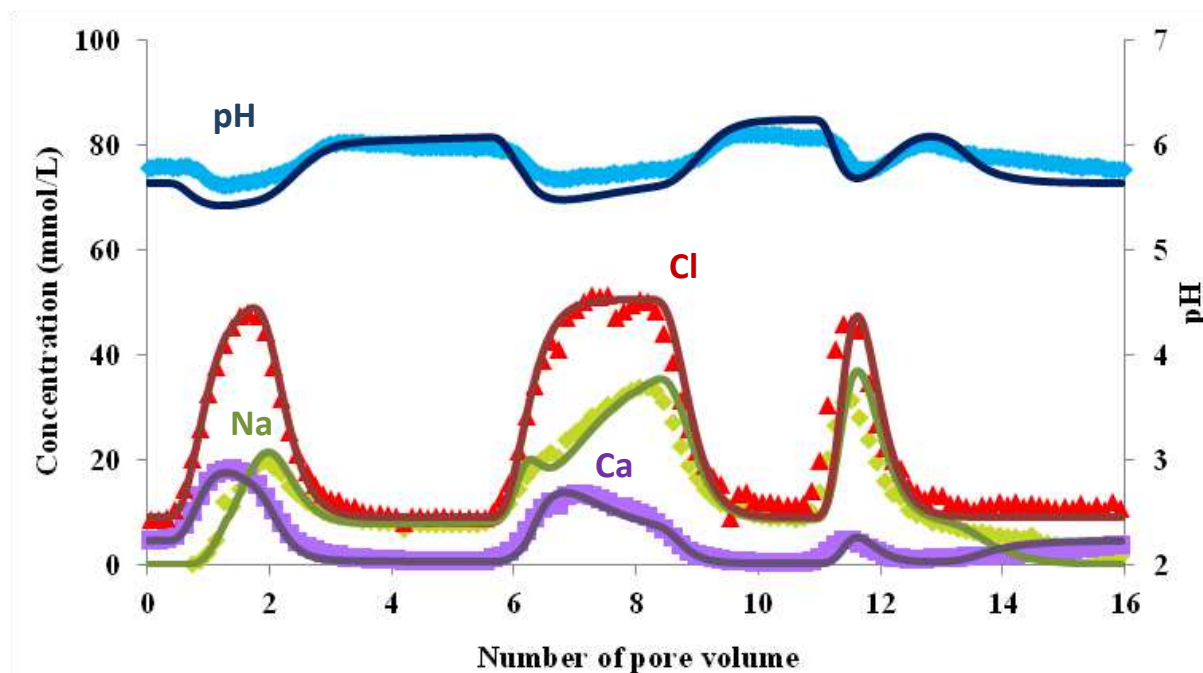


Figure II.1 : Comparaison des courbes de percées expérimentales (symboles) et prédites par le modèle (lignes) élaborée dans cette étude : résultats de l'expérience B (conditions d'expérience détaillées en deuxième partie du chapitre).

Les courbes de percées expérimentales sont comparées avec les courbes de percées prédites par le modèle de transport réactif (voir figure II.1). Nous constatons que le modèle est capable de prédire la migration de cations majeurs dans la colonne avec une bonne confiance. Il apparaît également que le pH mesuré en sortie de colonne au cours des expériences est relativement bien prédit. Si le pH demeure contrôlé par l'équilibre avec le CO_2 dissous à l'équilibre avec l'atmosphère, ses variations résultent des réactions d'échange d'ions. De la même façon, nous avons utilisé ce modèle d'adsorption basé sur la montmorillonite pour reproduire des données expérimentales publiées dans la littérature (Voegelin et al, 2000; Vulava et al., 2002) Le bon accord entre la prédiction et les résultats expérimentaux (voir figure II.2) montre que ce modèle d'adsorption peut être appliqué avec une relative bonne confiance à des systèmes complexes dont la réactivité est dominée par celle des minéraux argileux. Il permet en particulier de prédire l'échange Na-Ca sur une gamme de conditions physico-chimiques très variées.

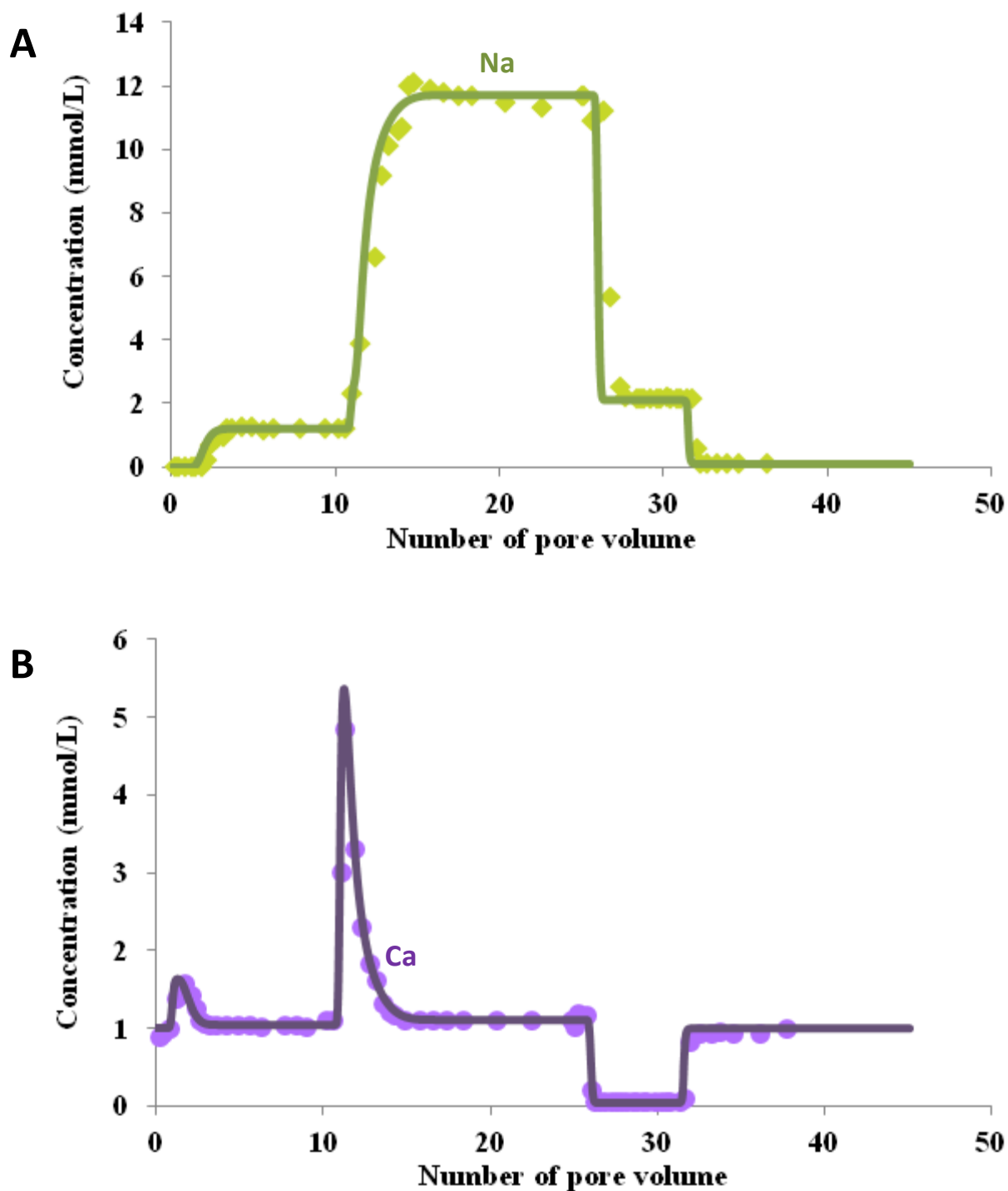


Figure II.2 : Comparaison des courbes de percées expérimentales (symboles) de Vulava et al. (2002) et prédites (en ligne) par le modèle élaboré dans notre étude. Les données expérimentales correspondent à l'expérience 2 de l'étude de Vulava et al.

Conclusions

Le modèle multi-sites basé sur la théorie des échangeurs d'ions est capable de prédire de manière satisfaisante le transport de cations majeurs dans une colonne remplie d'un échantillon de sol naturel prélevé dans horizon Bt. Comme indiqué par le formalisme du modèle, le proton participe activement aux réactions d'adsorption, et ce même à des pH proches de la neutralité. Il en résulte une variation de pH mesurée au cours de l'expérience, qui est également bien prédite par le modèle.

Le bon accord également observé entre des données expérimentales publiées dans la littérature et les prédictions calculées par notre modèle, nous laisse à penser que celui-ci peut être utilisé avec une bonne confiance pour prédire le transport réactif de Na^+ et Ca^{2+} dans des systèmes complexes riches en minéraux argileux et dans une large gamme de conditions physico-chimiques.

Seconde partie :

Article soumis dans Applied Geochemistry

Assessment of a predictive model to describe the migration of major inorganic cations in a Bt soil horizon

Jun Lu ^a, Emmanuel Tertre ^b and Catherine Beaucaire ^a

^a CEA, Centre d'Etudes de Saclay, DANS/DPC/SECR/L3MR, 91191 Gif sur Yvette, France.

^b Université de Poitiers/CNRS, UMR 7285 IC2MP, Equipe HydrASA, rue Albert Turpain, Bat. B8, 86022 Poitiers, France.

Abstract

The aim of this study was to test the ability of a previous published model describing the sorption properties of complex solids (Bt soil horizon, sediment) under static conditions (batch mode) to describe sorption data obtained under dynamic conditions. This model assumes that the sorption properties of the multicomponent solid can be described by those of smectites present in the mineralogical assemblage. In our case, the reference smectite is a Wyoming montmorillonite. To test the model, experimental breakthrough curves of some major cations were obtained in present study using a Bt soil horizon and different physico-chemical conditions. The relatively good agreement between the different experimental data sets and predicted breakthrough curves demonstrates that our proposed model can be used to accurately predict ion exchange reactions occurring under dynamic conditions between Na^+ , Ca^{2+} , and H^+ cations in a complex mineralogical assemblage. In addition, this model is also able to accurately predict previously published experimental data obtained with another B soil horizon and using Na^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+} as cations. Therefore, our predictive model represents an alternative to models based on the generalized composite approach, which describes the reactivity of a complex material using generic sorption sites for which reactivity is not explicitly related to the properties of the individual phases of the complex material.

1. Introduction

For many environmental purposes, it is important to accurately predict the migration of major and minor inorganic species in complex systems, such as soil and sediment. For example, the nature and amount of major inorganic cations located in the exchange complex of a soil must be evaluated precisely because the properties of the soil depend strongly on these parameters. As an illustration, any increase in the Na ratio in the exchange complex (and thus any decrease in Ca and Mg) induces a decrease in the fertility and structural stability of soils.

To predict such migration, reactive transport models, including both transport and chemical processes, can be used and must be adequately constrained. Both ion-exchange reactions and dissolution/precipitation processes play a primary role in the regulation of the chemical composition of natural waters. Ion-exchange reactions, also known as sorption reactions, occur on solid particles with large specific surfaces,

such as iron oxy-hydroxides and clay minerals. Numerous models have been developed to predict sorption processes on these types of minerals. The main models are based on ion-exchange formalisms (e.g., Gaines Thomas, Vanselow, Gapon) (Beek et al., 1979) and/or surface complexation approaches (Bolt et al., 1991).

The additivity of the sorption properties of pure mineral phases to describe the sorption of a complex mineralogical solid remains difficult to demonstrate when using the surface complexation approach (Davis et al., 1998 and 2004; Payne et al., 2004). This discrepancy, which is observed even under batch conditions (with no flow condition), could be due to the difficulty of constraining some of the parameters of the model, such as the specific surface area or electrical fields of each of the different minerals present in the complex material. Some authors have proposed that the reactivity of a mineralogical assemblage is too complex to be described by the simple addition of the reactivities of the individual phases and prefer using a generalized composite approach (Voegelin et al., 2000; El Aamrani et al., 2002; Vulava et al., 2000 and 2002; Steefel et al., 2003; Davis et al., 2004; Tertre et al., 2008 among others). With this approach, many authors do not use electrostatic terms in their calculations and prefer to use classical ion-exchange formalisms (e.g., Gaines-Thomas, Vanselow, Gapon). Depending on the author, one or more generic sorption sites are assumed to describe the reactivity of their multiphase solid. Models proposed according to this approach were obtained by interpretation of batch data, and the validity of some of the models has been tested under dynamic conditions (with water flow). Such tests have generally been performed by comparing (1) data measured from column and/or stirred mix flow reactor experiments with (2) data predicted by a reactive transport model corresponding to the model interpreting batch data coupled with transport processes. Unfortunately, the parameters of the model describing the batch data (e.g., sorption site densities and/or selectivity coefficients) typically have to be modified to interpret data obtained under dynamic conditions (see discussion in Steefel et al. (2003) for example). For major elements, only Voegelin et al. (2000) and Vulava et al. (2002) has proposed different generic models that are able to interpret experimental data obtained from both batch and column experiments without any adjustment of the model parameters. These models interpret ion-exchange reactions occurring between aqueous Na^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+} in

a B soil horizon. Such models include one or three generic sorption sites and are based on the Gaines Thomas, Rothmund and Kornfeld or Cernik conventions.

Furthermore, very few studies have tested the additivity of the sorption properties of pure mineral phases to describe the sorption of a complex solid when classical ion-exchange formalism was employed (Peynet, 2003; Tertre et al., 2009). Using an ion-exchanger model, Peynet (2003) demonstrated that the sorption properties of a synthetic mixture of goethite, montmorillonite, and goethite could be accurately predicted by combining the ion-exchange models for each individual phase. More recently, with the same formalism, Tertre et al. (2009) were able to describe the sorption of Zn(II) onto complex assemblages (sediment and Bt horizon soil) by assuming that the sorption properties of these assemblages can be described by those of a pure smectitic mineral (Wyoming montmorillonite in this case). Validation was achieved for a wide range of aqueous concentrations of Zn(II) at equilibrium and by considering different natures and concentrations of competitor cations (Na^+ and Ca^{2+} at a concentration of 10^{-2} to 0.5 mol/L).

The objective of this present study is to assess the validity of such a model to interpret sorption data obtained under dynamic conditions (with advection/dispersion processes) for a complex solid. In our approach, the sorption properties of the complex assemblage are assumed to be due only to those of the most reactive mineral present in the assemblage (in our case, smectitic mineral). The assessment of our model is discussed on the basis of the comparison between experimental breakthrough curves obtained in this present study and predicted ones. Experimental data are obtained in different physico-chemical conditions and using a Bt soil horizon for which sorption properties are well known to be due primarily to clay minerals considering the low content of both organic material and iron oxy-hydroxides of this type of material. Moreover, Ca^{2+} and Na^+ are selected as the studied cations due to their ubiquity and high concentrations in natural waters (from 10^{-3} in some rivers to 0.5 mol/L in sea water). Finally, the pertinence of our model compared to others previously proposed in literature, as well as its ability to interpret previous published data obtained in dynamic conditions, will be discussed.

2. Materials and experimental methods

2.1 Soil material

The raw material used for the column experiments was the Bt horizon of a natural soil taken from a site coded R-DBZ (northwest suburban area of Paris, France) (see more detail in Lamy et al., 2006). This material has a sandy clayey texture (70.7 wt% sand, 8.9 wt% silt, 20.4 wt% clay) and contains a small amount of organic matter (0.34 wt%). The soil was dried at 60°C and sieved, and the size fraction between 250 and 315 μm was selected for the column experiments. This size fraction was selected to (1) obtain a significant proportion of large grains to maintain stable hydrodynamic conditions in the column (fixed and constant flow rate during the experiment) and (2) preserve a high external specific surface area to ensure a significant Cationic Exchange Capacity (CEC) of the material. The CEC of this size fraction was measured by displacement of sorbed major cations by a 50 mmol/L CsCl solution at pH 9. An average CEC of 0.13 ± 0.01 mol/kg was obtained. X-ray diffraction analysis was performed to determine the nature of the crystallized phases constituting this size fraction. The main phases were quartz, feldspar, and clay minerals identified as kaolinite, illite, and two different illite/smectite mixed layers.

2.2 Column transport experiment

The 250-315 μm size fraction was uniformly packed into a glass chromatography column (Omnifit®). To facilitate the water saturation step, the packed column was flushed with N_2O (g) to avoid trapping any air bubbles inside the system. The column was then connected to a dual-piston pump capable of fixed and constant flow rates from 2 to 10 mL/h. The water saturation step and the saturation of the sorption sites of the material by Ca^{2+} cations were performed simultaneously by circulating a 5 mmol/L CaCl_2 solution through the column. This circulation was performed in the upward direction at a flow rate of 2 mL/h and for a duration corresponding to the replacement of a minimum of 200 Pore Volumes (PVs). After this saturation step, Ca^{2+} and H^+ were the main cations sorbed on the solid phase (i.e., soil). An injection valve located upstream of the column permitted the injection of solutions with chemical compositions that differed from that of the background solution (5 mmol/L CaCl_2 solution). Two series of experiments were performed at the same flow rate (9 mL/h) by varying the duration and chemical composition of the

input solutions (experiments A and B). The conditions are detailed in Figures 1A and 2A. All solutions were prepared under the ambient atmosphere. In addition, a third experiment (experiment C) was performed using the same chemical conditions as those of experiment A except that the solutions were injected at a lower flow rate (6 mL/h for experiment C vs. 9 mL/h for experiment A). This experiment was performed to assess a possible kinetic effect on the results obtained at a higher flow rate. For all experiments, pH and conductivity were measured online with a pH/conductivity meter (P/C, Pharmacia[®]) located at the outlet of the column. The effluent was collected with a fraction collector (Omnicol[®], Lamda), and aqueous cations (Na^+ , Ca^{2+}) and anions (Cl^-) in the effluent were analyzed by ion chromatography (DX[®] 500).

The same packed column was used for the three experiments. Experimental breakthrough curves (BTCs) of Cl^- , which was considered to be a conservative tracer in this study, were obtained to assess the hydrodynamic properties of this column (i.e., porosity and dispersivity). Porosity (i.e., the volume of the PV) was calculated based on the mass of the dried soil introduced in the column and the volume of the packed column, whereas dispersivities were obtained by fitting experimental Cl^- BTCs with Phreeqc[®] software (Parkhurst et al., 1999). The porosity and dispersivity (m) values obtained for the column, as well as its geometric characteristics, are reported in Table 1. Figure A1 in the Appendix A provides the comparison between the experimental BTC obtained for Cl^- in experiment A and the associated fit obtained with Phreeqc[®]. Under these conditions, porosity and dispersivity were 44% and 2 mm, respectively (see Table 1). As mentioned previously, this column was used to perform three different experiments (A, B, and C). To ensure that the initial chemical and hydrodynamic conditions were the same for the three experiments, a background solution (5 mmol/L of CaCl_2) was injected through the column after each experiment until the concentrations of aqueous Cl^- , Na^+ , and Ca^{2+} in the effluent at the end of the experiment were the same as those at the initial step (see, for example, Figure 1B, where the aqueous concentration of the three ions are equal at $\text{PV}=0$ and $\text{PV}=14$ for experiment A).

Length (cm)	Diameter (cm)	Total volume of the packed column (mL)	Mass of dried soil introduced in the column (g)	Pore volume (mL)	Θ^a (%)	Dispersivity ^b (mm)
3.5	1.0	2.75	4.04	1.13	44	2

^a: porosity of the soil column calculated according to $\Theta = 1 - \frac{\rho_{app.}}{\rho_s}$ with $\rho_{app.}$ the apparent dry density and ρ_s the grain density

obtained by a pycnometry method. In our case, we assume that $\rho_s = 2.6 \text{ g/cm}^3$ and $\rho_{app.}$ is calculated with the total volume of the column and the mass of dried soil introduced in the column ($\rho_{app.} = 1.46 \text{ g/cm}^3$)

^b: obtained from fitting of experimental BTC of Cl^-

Table 1: Geometric and physical properties of the soil column used to study ion-exchange reactions between Na^+ , H^+ , and Ca^{2+} under dynamic condition.

2.3 Reactive transport modeling

2.3.1 Generalities for the multi-site ion exchanger model

An ion-exchanger model was used in this study to describe sorption. This model and its associated theory have been detailed previously (Stammose et al., 1992; Nolin, 1997; Peynet, 2003; Tertre et al., 2009). Thus, only the main assumptions of this theory/model are discussed below. The ion-exchanger model proposes that each mineral phase constituting a complex solid is characterized by several negative sorption sites (called X_i^-) on which cations can be sorbed. In this approach, each X_i^- site is able to sorb cations located in the aqueous phase, including protons, and the global electrical charge of the solid is neutral. Using H^+ as the reference cation, the ion-exchange reaction between H^+ and a metallic cation (e.g., M^{n+}) can be described as follows for each X_i^- sorption site:



The activity coefficients of the sorbed species are generally not known. However, considering that the ratio between the activity coefficients of the sorbed species is equal to one, Reaction 1 can be associated with an apparent thermodynamic constant, the selectivity coefficient (${}^c K_{nH^+/M^{n+}}^i$), which is defined below:

$${}^c K_{nH^+/M^{n+}}^i = \frac{\{H^+\}^n \cdot [(X_i^-)_n M]}{\{M^{n+}\} \cdot [X_i^- H]^n} \quad \text{Equation 1}$$

where i denotes the type of the sorption site, $\{ \}$ is the activity of aqueous species and $[\]$ is the concentration of sorbed species (mol/kg).

2.3.1.1 Sorption model for Wyoming montmorillonite

Previous studies (Peynet, 2003; Tertre et al., 2009) have demonstrated the ability of the ion-exchange approach to describe the sorption properties of complex mineralogical assemblages based on the sorption properties of the pure mineral phases constituting these assemblages. As mentioned in the Introduction section, Tertre et al. (2009) demonstrated that the sorption properties of natural mineralogical assemblages, such as sediment and Bt horizon (soil poor in organic matter), were accurately described by assuming that the reactivity of the complex assemblage can be described by considering the reactivity of the phase with the most important

reactivity in the assemblage. In this case, the main phase was a smectite with sorption properties similar to those of Wyoming montmorillonite. Such robustness was adequate for describing the distribution coefficients of Zn(II) measured for a Bt soil horizon as a function of Zn(II) aqueous concentrations and for different concentrations of the NaCl electrolyte. However, the predicted distribution coefficients of Zn(II) when calcium electrolyte was used (10^{-2} mol/L CaSO_4) were slightly lower than those measured (see Figure 8 in Tertre et al. (2009)). As discussed in this latter reference, this underestimation could be due to a lower constraint on the ${}^c K_{2\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}}^i$ values compared with other selectivity coefficients used in this previous study (${}^c K_{\text{H}^+/\text{Na}^+}^i$ and ${}^c K_{2\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}}^i$). ${}^c K_{2\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}}^i$ values were obtained by fitting a sorption isotherm of Ca^{2+} measured as a function of pH with a trace concentration of calcium ($^{45}\text{Ca}^{2+}$ radiotracer was used) in a 0.1 M NaCl solution (Nolin, 1997). In contrast, more recently, Tournassat et al. (2004) obtained this type of isotherm (on Wyoming Ca-montmorillonite) with calcium at major concentrations (using a 0.068 mol/L CaCl_2 solution). This new experimental isotherm is interpreted in the present study with the ion-exchange formalism described above. The comparison of the experimental $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$ isotherm proposed by Tournassat et al. with our fitting is reported in Figure A2 in the Appendix A. The isotherm was interpreted with three selectivity coefficients (${}^c K_{n\text{H}^+/M^{n+}}^i$) associated with the three type of sorption sites previously proposed by Nolin (1997) to describe the Na^+/H^+ isotherm (see Table 2).

Site type	Site concentration (mol/kg)	Comments
X_1^-	0.387	From Nolin (1997)
X_2^-	0.361	
X_3^-	0.139	
Ion-exchange reaction	$\log {}^C K_{nH^+/M^{n+}}^i$ (25°C)	Comments
$>X_1^-H + Na^+ \leftrightarrow >X_1^-Na + H^+$	-0.32	$\log {}^C K_{H^+/Na^+}^i$ from Nolin (1997) and used in Tertre et al. (2009)
$>X_2^-H + Na^+ \leftrightarrow >X_2^-Na + H^+$	-2.87	
$>X_3^-H + Na^+ \leftrightarrow >X_3^-Na + H^+$	-8.84	
$2>X_1^-H + Ca^{2+} \leftrightarrow 2H^+ + (X_1^-)_2Ca$	1.02	$\log {}^C K_{2H^+/Ca^{2+}}^i$ obtained by fitting the experimental Ca^{2+}/H^+ isotherm proposed by Tournassat et al. (2004)
$2>X_2^-H + Ca^{2+} \leftrightarrow 2H^+ + (X_2^-)_2Ca$	1.36	
$2>X_3^-H + Ca^{2+} \leftrightarrow 2H^+ + (X_3^-)_2Ca$	-4.24	

Table 2: Site concentrations and selectivity coefficients proposed in this study to predict ion-exchange reactions between Na^+ , H^+ , and Ca^{2+} on Wyoming montmorillonite (see the text for further details).

2.3.1.2 Sorption model for the natural soil

As discussed in section 2.1, the natural soil contained quartz, feldspar, kaolinite, illite, illite/smectite mixed layers and 0.43 wt% organic carbon. Due to the very low proportion of organic material as well as the low sorption properties of quartz, feldspar, kaolinite, and illite compared with smectite, this latter mineral was supposed to be the sole reactive phase affecting the sorption properties of the Bt horizon. The CEC of the assemblage was 0.13 eq/kg (see section 2.1). With the assumption made above, this latter value corresponds to the CEC of approximately 14% pure Wyoming montmorillonite, assuming that the CEC of this latter phase is approximately 0.9 eq/kg (Tetre et al., 2011 among others). Thus, the sorption properties of the Bt horizon of the soil were assumed to be similar to those of 14% pure Wyoming montmorillonite. To predict the sorption capacities of the Bt horizon, selectivity coefficients previously reported for Wyoming montmorillonite were used (see Table 2), and the concentrations of sorption sites X_1^- , X_2^- , and X_3^- were 0.054, 0.051, and 0.019 eq/kg, respectively. The values for each site correspond to 14% of the site concentration proposed for pure Wyoming montmorillonite according to the assumption reported above.

2.3.2 Sorption Model of the Natural Soil under Dynamic Conditions

To predict the sorption properties of the Bt horizon under dynamic conditions (with advection/dispersion), the sorption model reported above was included in the Phreeqc[®] code, which integrates a one-dimensional (1D) transport module. The input parameters needed to describe the transport inside the column were obtained by fitting BTC of Cl^- as previously detailed in section 2.2. The length of the column was fixed to 3.5 cm, and the dispersivity of the 40 cells representing the column was equal to 2 mm (see Table 1). All calculations were made assuming that solutions circulating through the column were in equilibrium with atmospheric $\text{CO}_{2(g)}$ ($p_{\text{CO}_{2(g)}}=10^{-3.5}$ atm). All modeling results reported in the Results and Discussion section are predictions according to the model proposed here and were not obtained from a fitting procedure of experimental BTCs.

3. Results and discussion

3.1. Experimental results

Figure 1B presents the experimental BTCs obtained for pH and aqueous Na, Ca, and Cl as a function of the number of PVs injected in the column. The data are reported for Experiments A and C, which differed only in the flow rate used (9 and 6 mL/h for experiments A and C, respectively). The results are independent of the flow rate regardless of the element analyzed. This behavior suggests that these data were obtained at chemical equilibrium or that kinetic effects are the same at the two flow rates investigated. The first assumption will be tested in the next section by comparing the experimental results with those predicted by our thermodynamic model assuming implicitly instantaneous equilibrium.

The experimental BTCs can be divided into four regions (see Figure 1B). In region I, which corresponds to 0-4 PV, Ca cations initially present on the exchanger phase are displaced from the soil column by Na cations. The Ca aqueous concentration increases rapidly to 20 mmol/L at approximately 1 PV and then decreases gradually. After 1 PV, the concentration of Na starts to increase from zero to a maximum of approximately 38 mmol/L at 4 PV. Region II begins at 4 PV, when the background solution (5 mmol/L CaCl_2 solution) is injected into the column. The injection of the background solution leads to a decrease in the Na concentration and a peak shoulder for the Ca concentration between 4 and 4.8 PV. Region III starts at 4.8 PV and corresponds to the injection of 4 PV of a 45.7 mmol/L CaCl_2 solution. At the beginning of this region, the aqueous concentrations of both Na and Ca are at a minimum. Then, these concentrations increase concomitantly due to the injection of 45.7 mmol/L CaCl_2 . The Na concentration reaches a maximum at approximately 6 PV (60 mmol/L) and then decreases gradually due to the displacement by Ca cations. Region IV starts at 8.8 PV and corresponds to the reinjection of the background solution (5 mmol/L CaCl_2 solution) through the column. The pH evolves in the four regions (see Figure 1B), meaning that H^+ is also involved in the ion-exchange reactions despite the fact that Na^+ and Ca^{2+} are the main cations sorbed on the solid phase during the experiments.

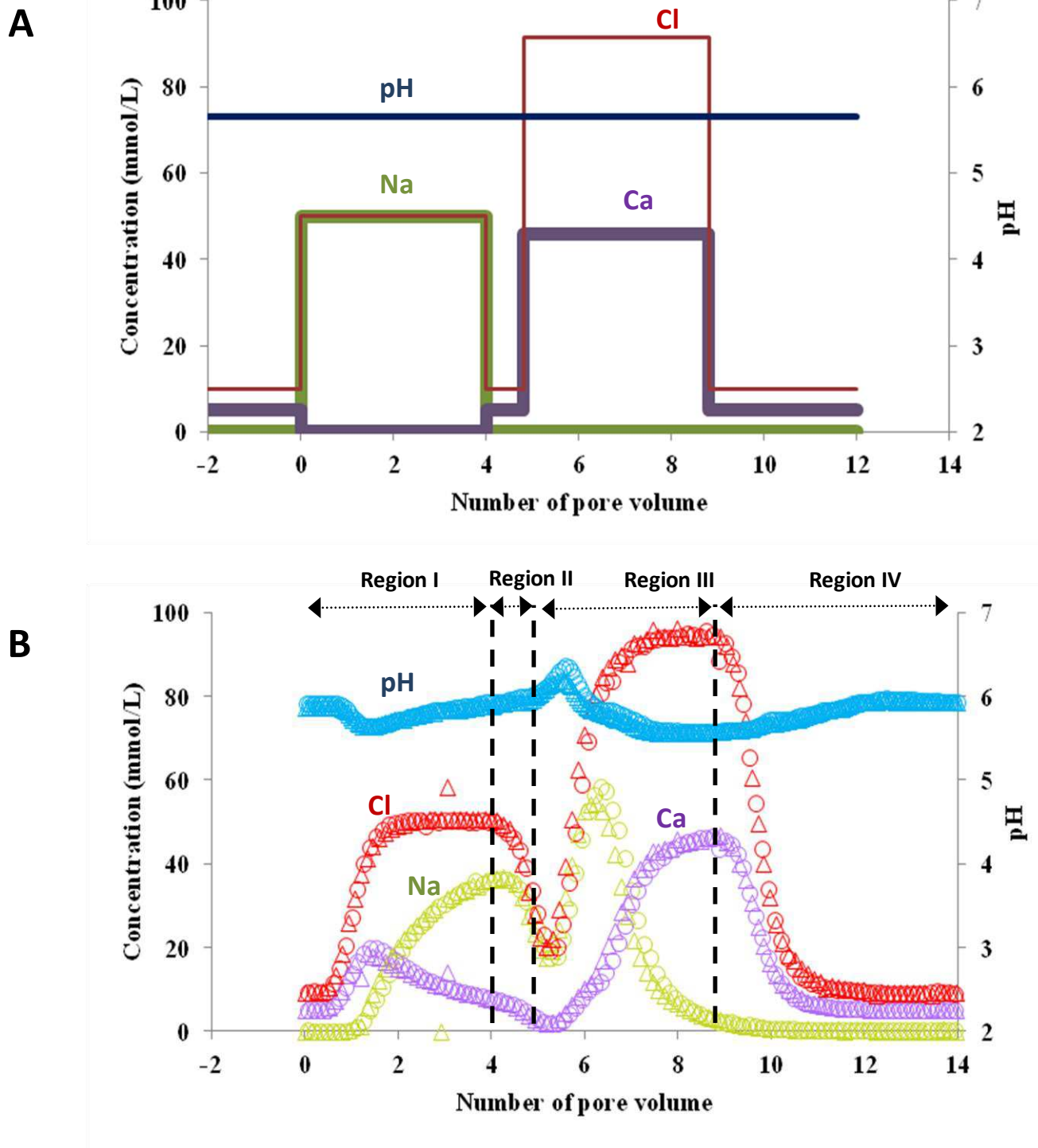
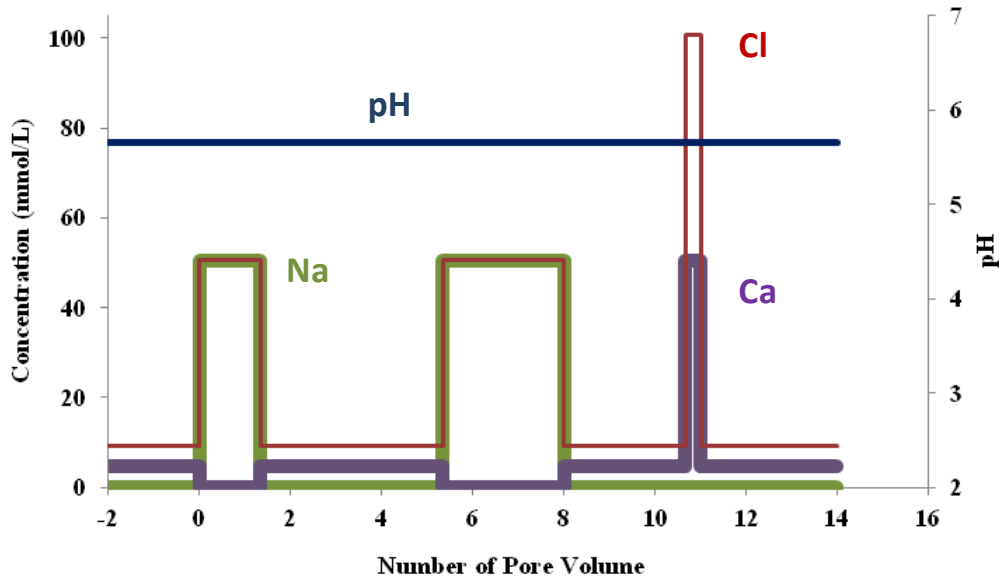


Figure 1: Chemical composition of the solutions injected through the column (A) and measured at the outlet of the column (B) as a function of the number of pore volume. Data are reported for experiments A and C, which differed in the flow rate used (triangle, 9 mL/h; circle, 6 mL/h in Figure B). No effect of flow rate was observed, as detailed in the text. Regions I, II, III, and IV mentioned in the text are indicated.

The results of experiment B, which was performed at the same flow rate as experiment A but differed with respect to the duration and chemical composition of

the injected solutions, are reported in Figure 2B. As already detailed for the results of experiment A, the experimental BTC can be divided into different regions that correspond to different exchange processes occurring between cations located in the circulating pore solution and soil phase. As also observed for experiments A and C, pH varies significantly from approximately 5.8 to 6.2, suggesting that H^+ is involved in Na/Ca ion-exchange reactions.

A



B

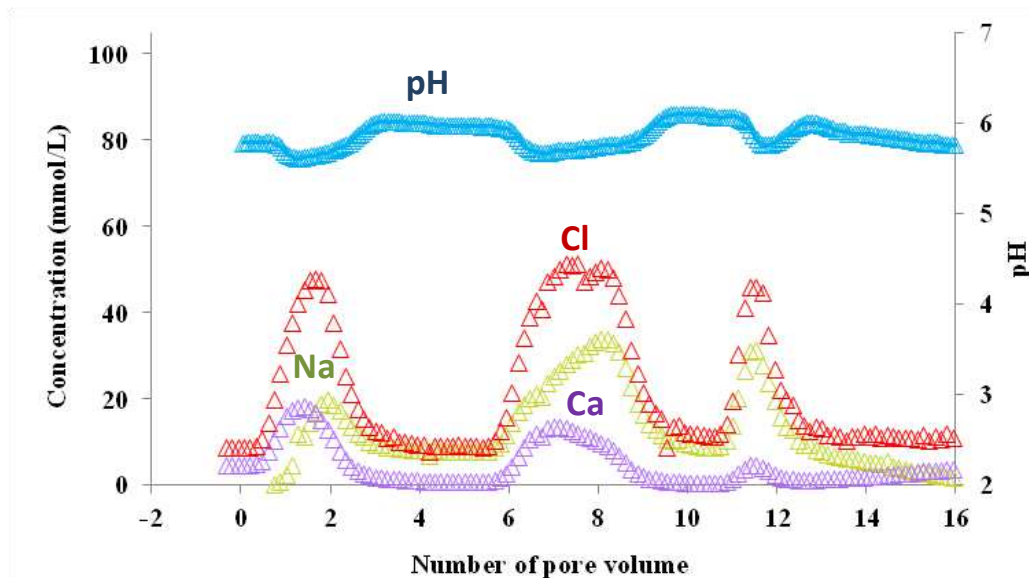


Figure 2: Chemical composition of the solutions injected through the column (A) and measured at the outlet of the column (B) versus the number of pore volume. The data are reported for experiment B (see the text for further details).

3.2. Assessment of our ion-exchange model under dynamic conditions

3.2.1. Comparison of experimental and predicted data

Figures 3A and 3B compare the BTCs predicted by our model for Na, Ca, Cl, and pH with the data from experiments A and B, respectively.

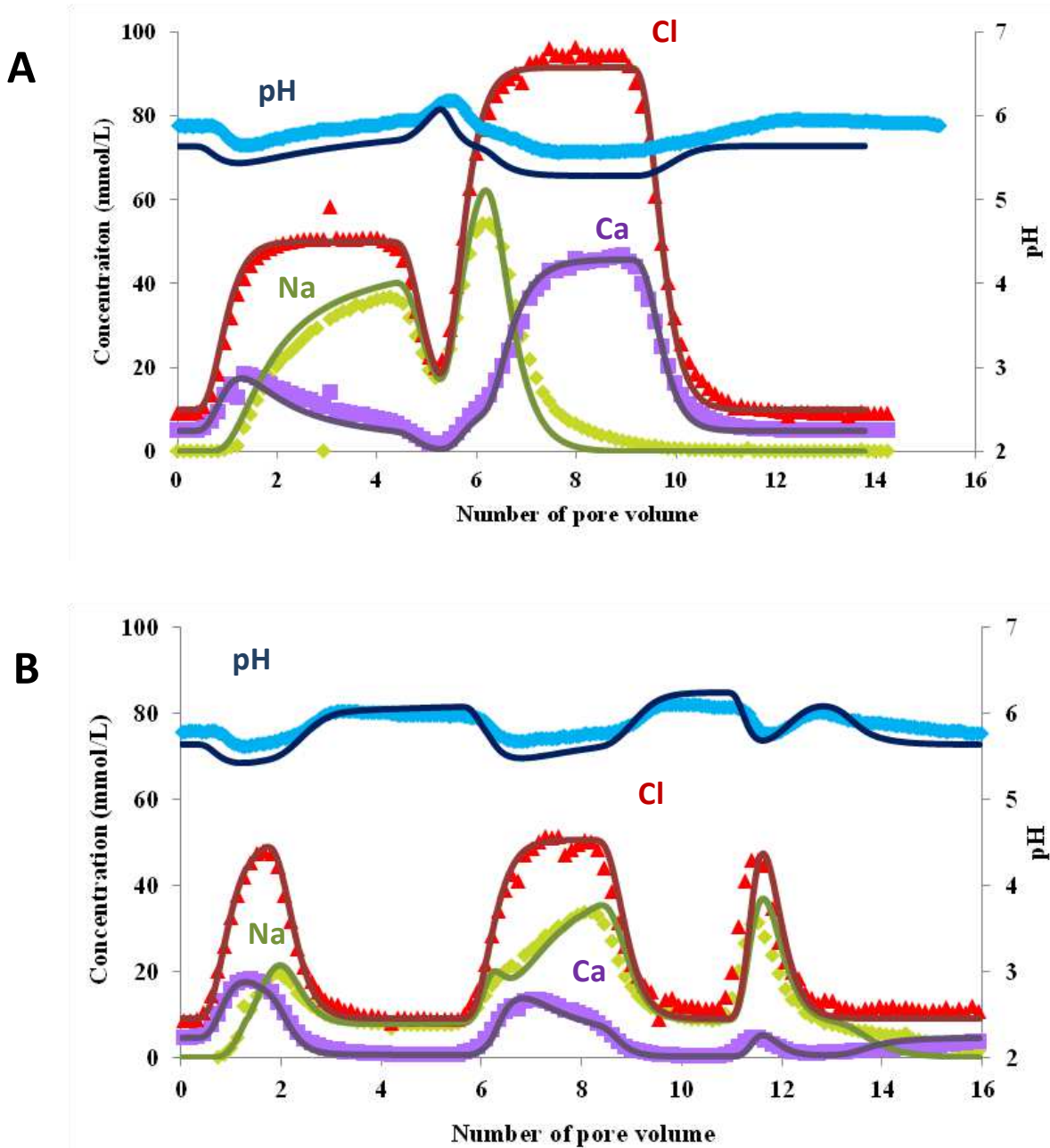


Figure 3: Comparison of the experimental BTCs and those predicted using the sorption model proposed in this study (see the text for further details). The data are reported as a function of the number of pore volume injected through the column in experiments A (A) and B (B).

For experiment A, the experimental data relative to Na and Ca are globally well reproduced by the model. A slight overestimation of the model concerning the Na aqueous concentrations when the number of PVs ranged between two and four can be noticed. The number of PVs for which the Na aqueous concentration is at a maximum in region III (number of PVs comprising 4.8 to 8.8) is well reproduced (approximately 6.5), whereas the predicted concentration is slightly overestimated compared to the measured value (60 mmol/L for the predicted value vs. 55 mmol/L for the measured value). This slight deviation is well correlated with the small underestimation of the model for the aqueous Na concentration compared to the concentration measured for a number of PVs varying from approximately seven to nine (see Figure 3A). Such behavior could be due to a small kinetic effect or the high sensitivity of the predicted BTC to the parameters included in the thermodynamic model (sorption site densities and/or selectivity coefficients). In this regard, a sensitivity test was performed in which the BTC was predicted by using the same model used for the predicted BTC reported in Figure 3A except that the total sorption site density (CEC) was increased by 20% compared to the initial value (0.155 eq/kg in this new calculation vs. 0.13 eq/kg in the initial calculation). We believe that this CEC variation is permissible due to the strong heterogeneity of soil horizons. Indeed, as mentioned in Tertre et al. (2009), the CEC of this type of material is difficult to estimate with greater than 30% precision, even by using the same CEC method and same size fraction of soil. The comparison of the experimental and predicted BTCs with this new sorption site density is shown in the Appendix A in Figure A3A. By comparing Figures 3A and A3A, a 20% increase in the CEC improves the agreement between the experimental and simulated BTCs. However, this improvement is slight, suggesting that our model is fairly insensitive to the total sorption site density and can be used with good confidence for even fairly heterogeneous materials, such as a Bt soil horizon, for which CEC values can be highly variable. For experiment A, the absolute pH value is not necessary perfectly reproduced (underestimation of approximately 0.2 pH units compared to the measured values), whereas the variation in pH as a function of the number of PVs is well predicted (see Figure 3A). This behavior confirms that H^+ is involved in Na/Ca ion-exchange reactions even when the pH is close to neutrality (approximately pH 5.5/6 in this experiment). The slight difference in the absolute values of the predicted and measured pH could be due to a pH calibration problem. The calibration was performed under static conditions with

three NIST pH buffer solutions, whereas the pH values discussed here were measured under dynamic conditions. Another explanation for the discrepancy is that the modeling was performed with the assumption that all solutions circulating through the column were in equilibrium with atmospheric $\text{CO}_{2(g)}$ ($p_{\text{CO}_{2(g)}}=10^{-3.5}$ atm.; see section 2.3.2). This assumption is supported by the fact that the injected solutions were prepared under ambient conditions. However, in the column system, circulating solutions could be in equilibrium with a $p_{\text{CO}_{2g}}$ value slightly lower than $10^{-3.5}$ atm. ($p_{\text{CO}_{2(g)}}$ of the ambient atmosphere) because the column system is partially closed to the atmosphere. With regard to the total sorption site density, the sensitivity of our predicted BTC to the $p_{\text{CO}_{2(g)}}$ value used in the model was tested using a $p_{\text{CO}_{2(g)}}$ equal to $10^{-3.7}$ atm. instead of the initial value ($10^{-3.5}$ atm.). The predicted BTC calculated with these parameters are compared to the experimental data in Figure A3B in the Appendix A. A slight variation of the $p_{\text{CO}_{2(g)}}$ value (0.2 log unit) did not significantly affect the Na and Ca BTCs. However, a comparison of Figures 3A and A3B reveals that the pH values are not exactly the same, suggesting that the predicted pH depends significantly on the $p_{\text{CO}_{2(g)}}$ value chosen in the calculations.

For experiment B, our model accurately reproduces the experimental BTCs measured for each element (Na, Ca, Cl, and pH) (see Figure 3B), as in experiment A. Again, ion-exchange reactions including H^+ species are always significant, as predicted by the pH variation measurements. A kinetic effect could explain the small difference between the experimental and predicted BTCs observed for a number of PV higher than 4. However, our thermodynamic model, which is based on (1) the sorption properties of a pure mineral phase (Wyoming montmorillonite) and (2) a very simple representation of the transport processes (1D transport with a single porosity), is able to accurately predict the ion-exchange processes that occur during the transport of Na^+ , Ca^{2+} , and H^+ in a column filled with a Bt soil horizon.

3.2.2. Relevance of our model compared to previously reported models

The model proposed in this study assumes that the sorption properties of the Bt soil horizon can be described by those of the smectite comprising this mineralogical assemblage. Many studies have been devoted to deriving selectivity coefficients between two cations for Wyoming montmorillonite, the smectite used as a reference in this study. There is a particularly high number of studies for the two main cations investigated in the present study (Na^+ and Ca^{2+}) (Van Bladel et al.,

1972; Sposito et al., 1983a and b; Bradbury and Baeyens, 1999; Tournassat et al., 2004 and 2009; Tertre et al., 2011). However, few authors have described $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ ion exchange by explicitly considering the competition of H^+ for sorption sites (Bradbury and Baeyens, 1999; Tournassat et al., 2004; Tertre et al., 2011). The present study revealed that sorption of H^+ could not be ignored, even for pH conditions close to neutrality (i.e., $\text{pH} \approx 6$). For this reason, we determined if a previously published model concerning Wyoming montmorillonite and explicitly considering the sorption of H^+ could predict correctly our experimental data. We tested the Bradbury and Baeyens (1999) model, which is widely used to describe the sorption of many radionuclides, divalent metals, and major elements (including Na^+ , Ca^{2+} , and H^+) on Wyoming montmorillonite (Bradbury and Baeyens, 2005 among others). These previous authors proposed a $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ selectivity coefficient based on the Gaines Thomas convention for one major site (referred to as the site of cationic exchange in their publication (Bradbury and Baeyens, 1999)). The authors assumed that H^+ was not sorbed on this major site but could be exchanged on three different $>\text{SOH}$ sites (sites able to be protonated or deprotonated with variations in pH). Moreover, they assumed that Na^+ and Ca^{2+} cations cannot be sorbed on these $>\text{SOH}$ specific sites. No electrostatic term was used in the Bradbury and Baeyens model. This latter information and the good agreement between (1) the site concentration of the “cationic exchange” site proposed by Bradbury and Baeyens (0.87 eq/kg) and (2) the sum of the concentration of the three major sites proposed in this study to describe the reactivity of the Wyoming montmorillonite (0.89 eq/kg; see Table 2) allowed us to test Bradbury and Baeyens’ proposed $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ constant ($K_{\text{Ca}/2\text{Na}}=0.25$) in our non-electrostatic approach. Using Bradbury and Baeyens’ parameters, a simulation was performed with the “exchange” module of the Phreeqc[®] software and the same transport parameters used for our model. Predictions were made by considering (1) the $>\text{SOH}$ sites proposed by the authors and their associated site concentrations and protonation/deprotonation constants and (2) equilibrium of the circulating solutions with atmospheric $\text{CO}_{2(\text{g})}$ (as in the predictions made with our model). The comparison between the experimental BTCs and the predictions obtained using the Bradbury and Baeyens model is shown in Figure 4. The experimental BTCs are not well reproduced regardless of the element considered. In particular, pH variations that were clearly demonstrated by the experimental data are not predicted by the model.

At the pH of our experiments ($\text{pH} \approx 5.5/6$), several authors (Sverjensky et al., 1988 for example) have predicted that the edge sites of aluminosilicates, including clay minerals as montmorillonite, are positively charged or neutral. Thus, the edge sites of our particles are protonated throughout our experiments, and it is unlikely that major Na^+ and Ca^{2+} cations were exchanged with H^+ from edge sites. Under these conditions, the pH variation that was clearly measured and attributed to ion-exchange processes in this study could be due to exchange between H^+ and major cations located in the interlayers of the swelling clay minerals present in the assemblage. This observation suggests that even for slightly acidic conditions ($\text{pH} \approx 5.5/6$), it is inappropriate to completely neglect the presence of H^+ in the interlayer of swelling clays that are saturated with Na^+ and/or Ca^{2+} .

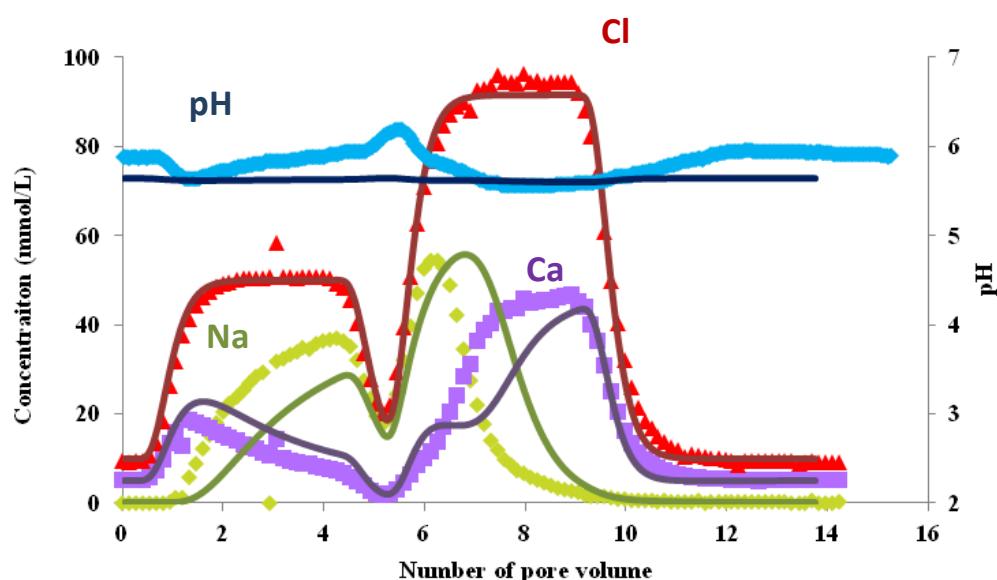


Figure 4: Comparison of the experimental BTCs measured in this study for experiment A and those predicted using the model based on the selectivity coefficients and site concentrations proposed by Bradbury and Baeyens (1999) for Wyoming montmorillonite (see the text for further details). The data are reported as a function of the number of pore volume injected through the column.

3.2.3. Validity of our model to describe experimental data from literature and concluding remarks

In section 3.2.1, the validity of our model based on the sorption properties of Wyoming montmorillonite for interpreting data obtained under dynamic conditions with a complex assemblage (Bt soil horizon) was demonstrated. We next evaluated whether our model could interpret previously published experimental data. At our knowledge, only Voegelin et al. (2000) and Vulava et al. (2000 and 2002) have

reported experimental data on the sorption of inorganic cations, such as Na^+ , Ca^{2+} and/or Mg^{2+} , in complex assemblages (B soil horizons) under both static (“batch” mode) and dynamic conditions (column experiments). For the latter experiments, the authors varied the sequence of feed solutions and pore water velocities (flow rate) used. As an illustration, the data obtained by Voegelin et al. for their experiments called “1 and 3” are reported in Figures 5 and 6 respectively, while the data obtained by Vulava et al. for their experiment “2” are showed in Figure 7. The capacity of our model to describe (or predict) these different data sets was tested. As for our own assemblage, the reactivity of their B soil horizons were assumed to be due solely to that of the constitutive smectites of the soil (see section 2.3.1.2). Voegelin et al. and Vulava et al. measured a CEC of approximately 6 meq/100 g for their assemblages; corresponding to approximately 6.5% of pure Wyoming montmorillonite if the CEC of this latter phase is assumed to be approximately 0.9 eq/kg (see section 2.3.1.2). The predicted BTC corresponding to experiments 1 and 3 of Voegelin et al. and experiment 2 of Vulava et al. were calculated considering (1) the hydrodynamic parameters that the authors proposed for their column (column called “C1”, having a dispersivity of approximately 1 mm and a porosity of approximately 60% for Voegelin et al., and column used for experiment 2 having a dispersivity of approximately 2.5 mm and a porosity of approximately 60% for Vulava et al.) (2), a CEC of 6 meq/100 g, and (3) the selectivity coefficients proposed in this present study for Wyoming-montmorillonite (see Table 2). As no selectivity coefficients for Mg^{2+} and H^+ for montmorillonite are available in the literature, we assumed that the reactivities of Ca^{2+} and Mg^{2+} toward H^+ were similar. This assumption is supported by the selectivity coefficients values reported in the literature for Mg^{2+} and Ca^{2+} for different clay materials (Van Bladel and Gheyi, 1980; Voegelin et al., 2000; and see discussion in Sposito et al., 1983b). $\log {}^C K_{\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}}^i$ values were close to zero in most cases and independent of the mathematical formalism chosen, suggesting no strong preference between the two cations for the solid surface (0.16 for a B soil horizon in the Voegelin et al. study for example). Then, the predictions in the present study were made assuming the same values for ${}^C K_{2\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}}^i$ and ${}^C K_{2\text{H}^+/\text{Mg}^{2+}}^i$. Our predictions are compared to experimental data obtained by Voegelin et al. in Figures 5 and 6, and by Vulava et al. in Figure 7. Relatively good agreement was obtained between the experimental and predicted data regardless of the cation investigated (Na^+ , Ca^{2+} , and

Mg²⁺). Such behavior confirms the robustness of our model to accurately describe the reactivity of a complex assemblage toward major inorganic cations, such as Na⁺, Ca²⁺, and Mg²⁺.

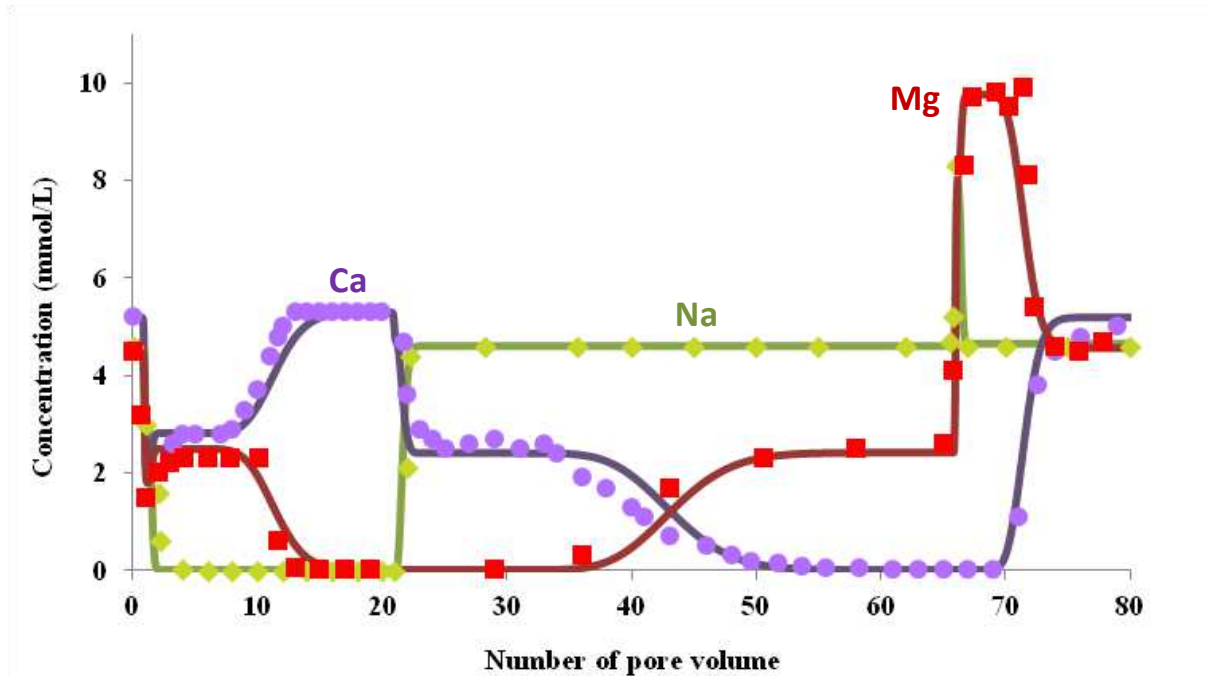


Figure 5: Comparison of the experimental BTCs reported by Voegelin et al. (2000) and obtained with a B soil horizon with those predicted using our model based on the sorption properties of Wyoming montmorillonite. The data correspond to experiment 1 in the study by Voegelin et al. The details of the prediction are provided in the text.

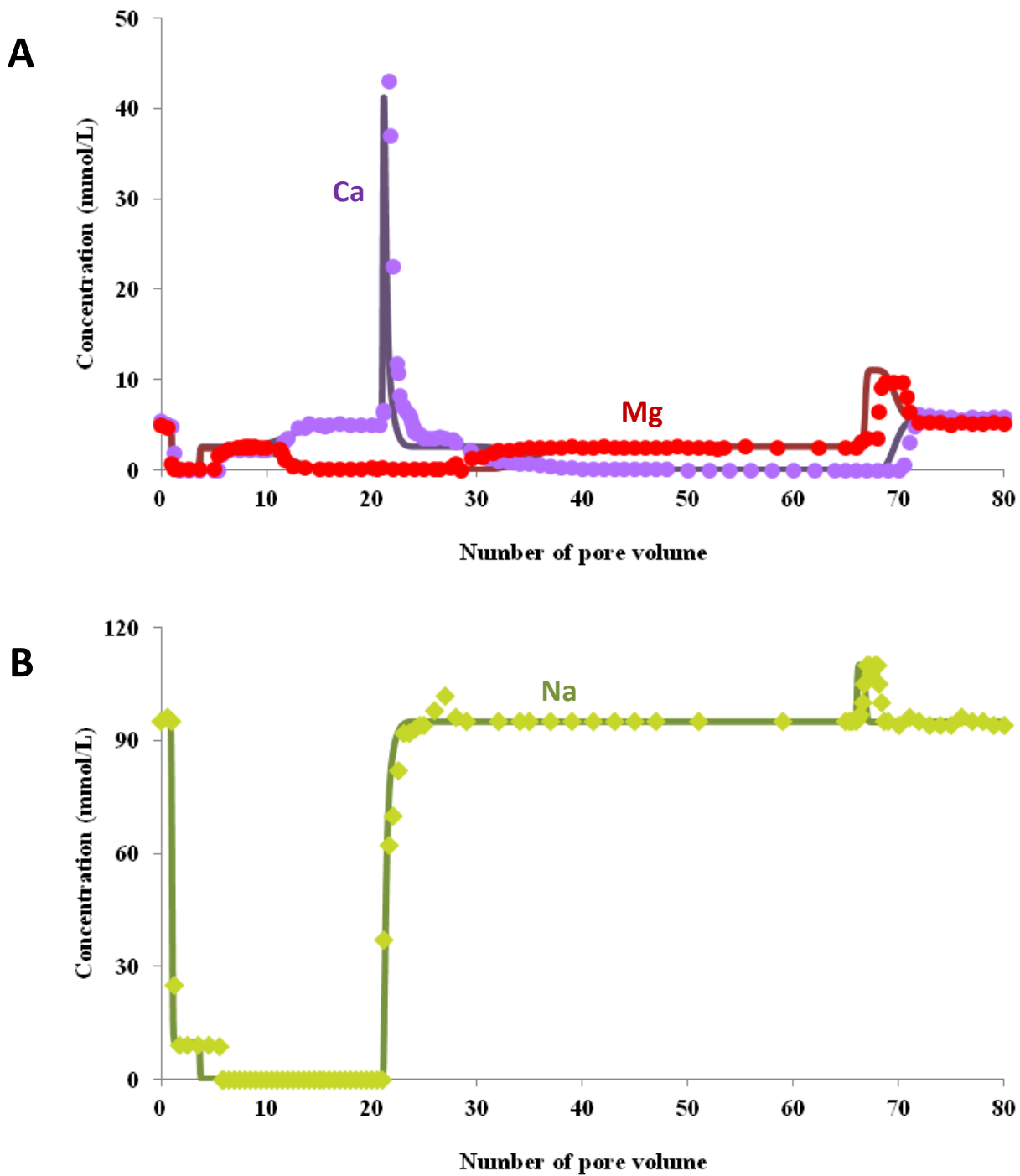


Figure 6: Comparison of the experimental BTCs reported by Voegelin et al. (2000) and obtained with a B soil horizon with those predicted using our model based on the sorption properties of Wyoming montmorillonite. The data correspond to experiment 3 in the Voegelin et al. study, and details of the prediction are provided in the text. Data for Ca and Mg are reported in Figure A, whereas Figure B provides data for Na.

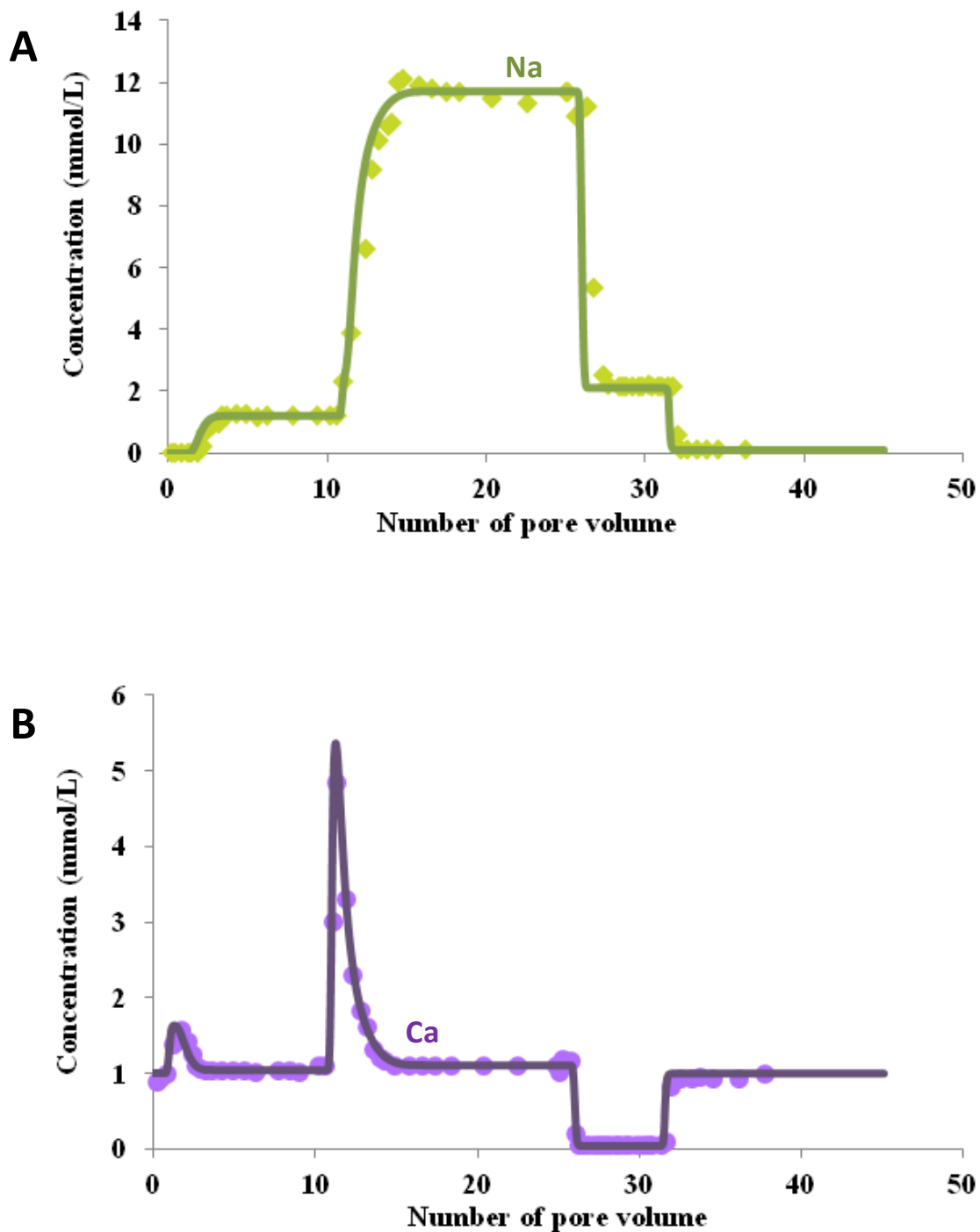


Figure 7: Comparison of the experimental BTCs reported by Vulava et al. (2002) and obtained with a B soil horizon with those predicted using our model based on the sorption properties of Wyoming montmorillonite. The data correspond to experiment 2 in the Vulava et al. study, and details of the prediction are provided in the text. Data for Na and Ca are reported in Figure A and B, respectively.

Our model assumes that the smectite present in complex mineralogical assemblages is the sole phase contributing significantly to the sorption properties of these assemblages. The fact that our model reproduces both our measured data and previously published data relatively well does not imply that our model is valid for describing the sorption of inorganic cations regardless of the nature of the soil horizon being investigated. For example, our model is likely not applicable to horizons rich in organic material and/or oxy-hydroxides of iron, which are known to have significant sorption properties as smectites. Some authors have also demonstrated that carbonated minerals, such as calcite, may have significant sorption properties, particularly for divalent metals (trace element and also major elements, such as Ca^{2+}) (Davis et al., 1987; Zachara et al., 1991; Tertre et al., 2012 for examples). Studies are in progress to test the ability of ion-exchanger theory to describe the sorption properties of more complex mineralogical assemblages, both carbonated and non-carbonated, based on the sorption properties of the individual phases constituting these assemblages.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Folkert van Oort (INRA Versailles, France) for kindly providing the Bt soil horizon used in this study and Dr. Christelle Latrille (CEA Saclay, France) for contributing to the XRD analysis.

Appendix

1. Data obtained for Cl^- , considered as a conservative tracer, used to obtain hydrodynamic properties of the column.
2. Data used to constrain $2\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}$ selectivity coefficients for a pure Wyoming montmorillonite.
3. Sensibility of some parameters included in the model in the prediction of BTC.

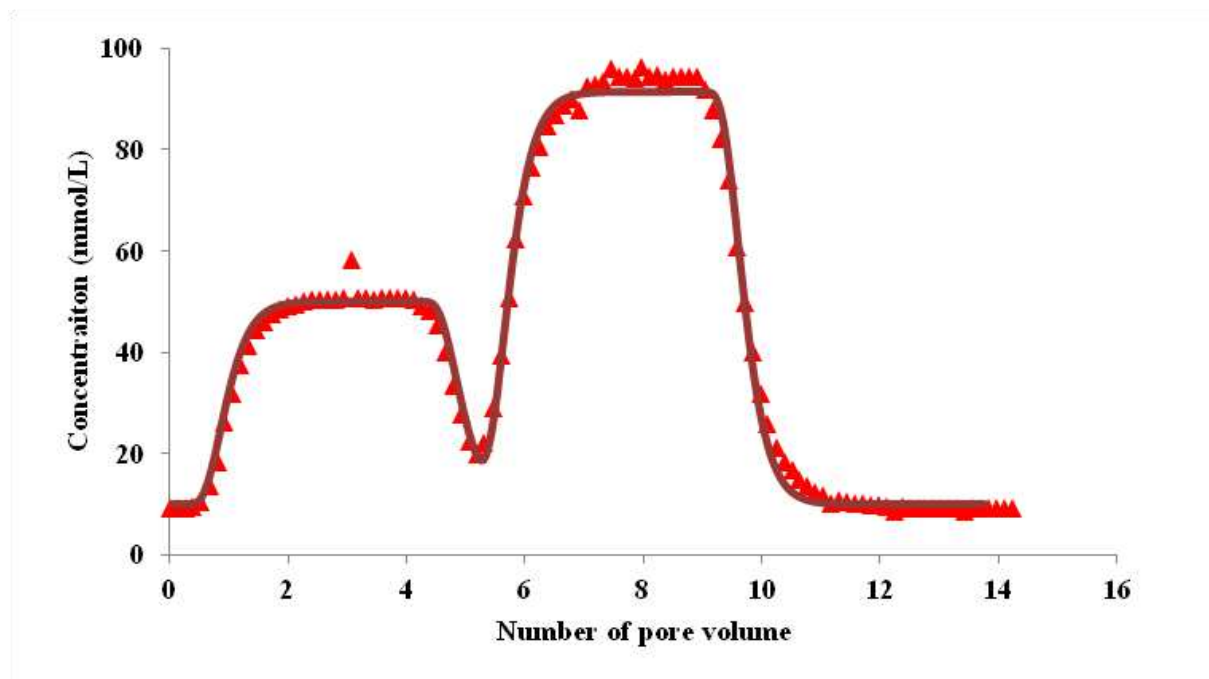


Figure A1: Comparison of the experimental (triangle) and fitted BTCs (line) obtained for Cl^- . The experimental data are reported from experiment A, and the fitting procedure was described in the text. The dispersivity value obtained from this procedure (see Table 1) was used as a constant parameter for all predictions of ion exchange of H^+ , Na^+ , and Ca^{2+} under dynamic conditions.

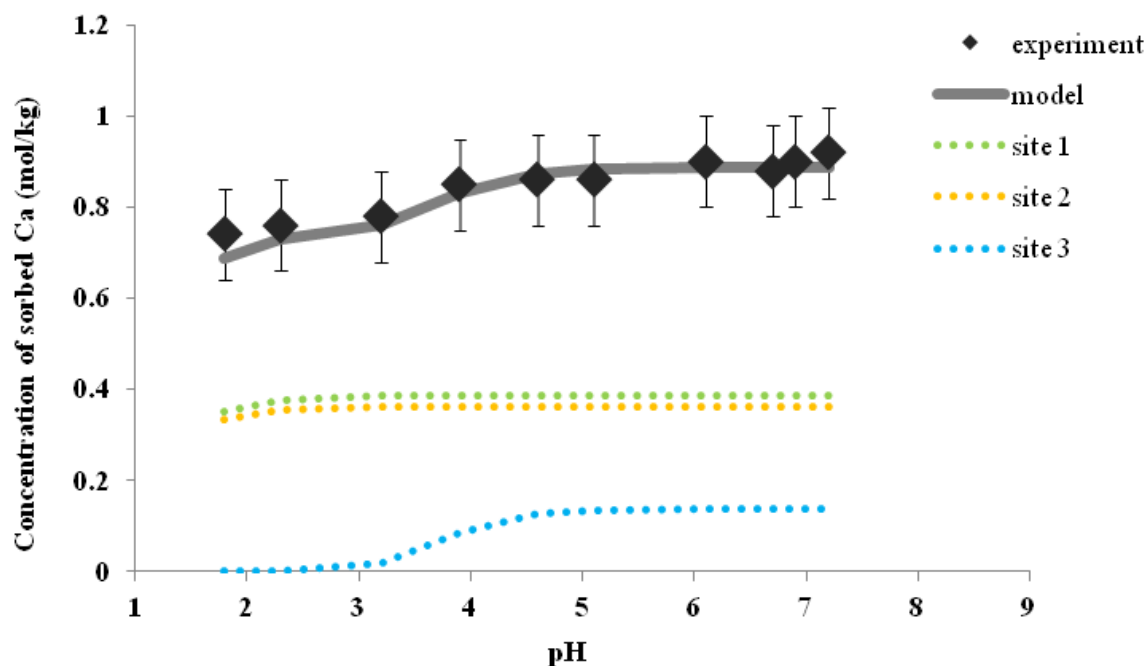


Figure A2: Comparison of the experimental data reported by Tournassat et al. (2004) for the sorption of Ca^{2+} on a montmorillonite (symbols) and the fit of these data (full line) according to the model proposed in this study based on ion-exchange theory. The data are plotted as a function of pH and were obtained in a 0.0068 mol/L CaCl_2 solution. The $2\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}$ selectivity coefficients values obtained from this fit are reported in Table 1, and the contribution of each sorption site to the sorption of Ca^{2+} is indicated in the figure (dashed lines).

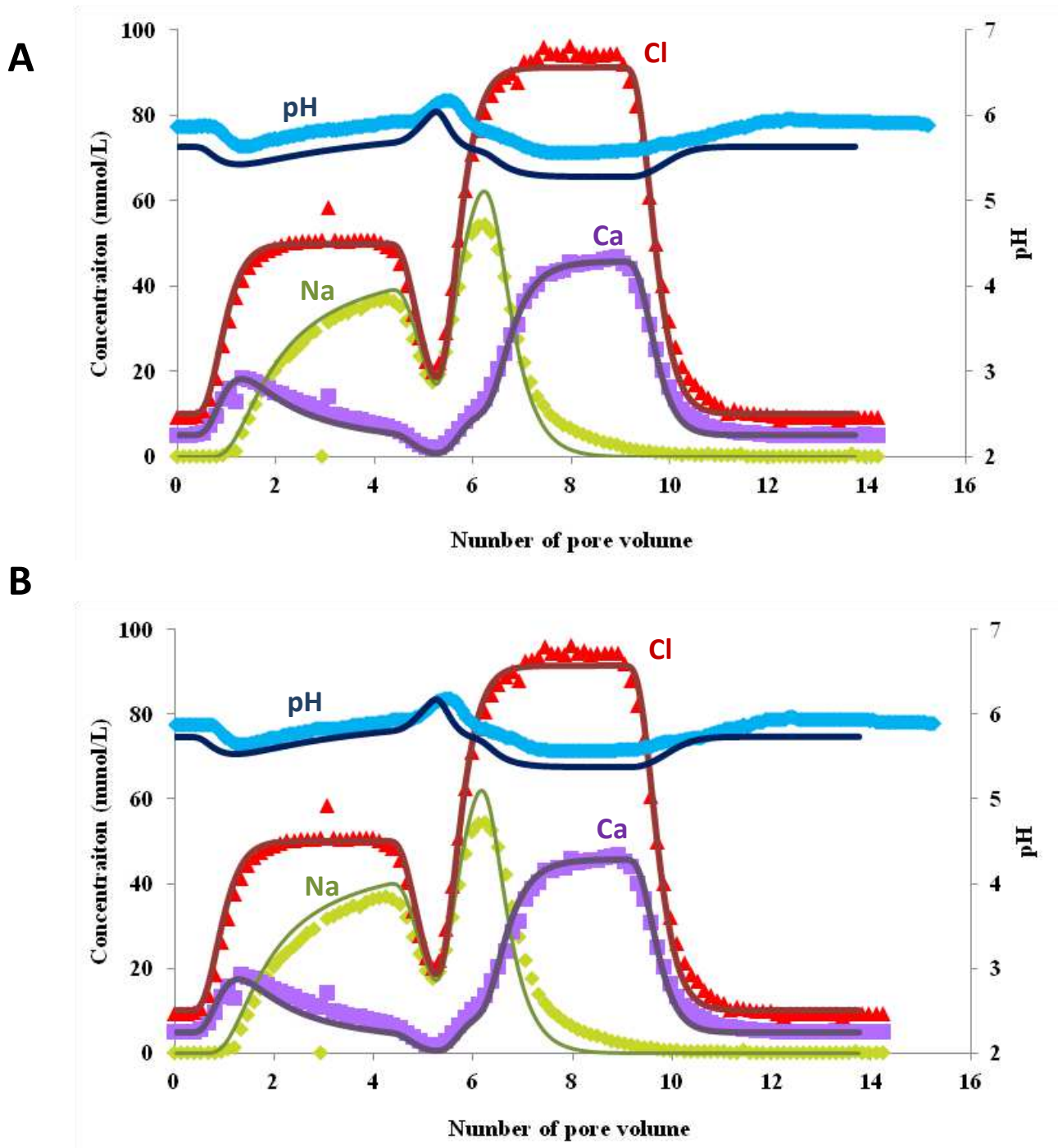


Figure A3: Influence of some input parameters used in the model to predict the BTCs for experiment A. In (A), the same model used to predict the BTCs reported in Figure 3A is used except that the CEC was increased by 20% compared to the initial value. In (B), solutions circulating through the columns were assumed to be in equilibrium with a $p_{\text{CO}_2(\text{g})}$ value slightly lower than that used to predict the BTC reported in Figure 3A ($p_{\text{CO}_2(\text{g})}=10^{-3.7}$ atm in this sensitivity test vs. $p_{\text{CO}_2(\text{g})}=10^{-3.5}$ atm. in the initial model). See the text for further details. In both figures, the predicted curves are compared with those obtained experimentally.

Chapitre III Rétention de Zn(II) par un sol naturel

III.1 Introduction

La pollution du sol par les métaux lourds constitue des menaces sérieuses pour les écosystèmes. Les contaminations des sols par les métaux proviennent des diverses activités anthropiques, telles que l'exploitation des sites miniers, la production industrielle et la production des énergies, les activités agricoles et militaires et la gestion des déchets (Alloway, 1995). Un des principaux domaines portant sur les études des pollutions métalliques dans les sols concerne la mobilité de ces métaux. La migration des métaux dans les sols est un processus compliqué dépendant des propriétés chimiques et physiques du sol, ainsi que des compositions chimiques des eaux qui y percolent. Pour prédire le transport réactif des ions métalliques dans ces systèmes, il faut généralement utiliser un modèle chimique couplé avec un modèle de transport.

Dans le chapitre II, nous avons montré que les propriétés de rétention du sol RDB-Z, c'est-à-dire les concentrations de ses sites d'échange et les coefficients de sélectivité associés, pouvaient être représentées par les propriétés d'adsorption de la montmorillonite de Wyoming (smectite basse charge). En effet, le modèle de rétention construit sur cette base a été capable de prédire de manière satisfaisante le transport réactif de Na^+ et Ca^{2+} , ainsi que la variation du pH durant la percolation des solutions dans une colonne du sol RDB-Z pré-saturée en Ca. L'objectif de ce chapitre est de tester l'applicabilité de ce modèle dans le cas de Zn(II) sur ce même matériau en condition statique (expérience en batch) et dynamique (expérience en colonne). Dans un premier temps, les méthodes utilisées pour obtenir les données expérimentales et la façon de prédire les résultats expérimentaux via notre modèle seront présentées. Puis, nous comparerons les résultats prédits par le modèle avec les valeurs expérimentales, et nous discuterons de ces comparaisons et de la robustesse du modèle à décrire correctement ou non les valeurs mesurées en conditions statiques et dynamiques.

III.2 Matériel et méthodes

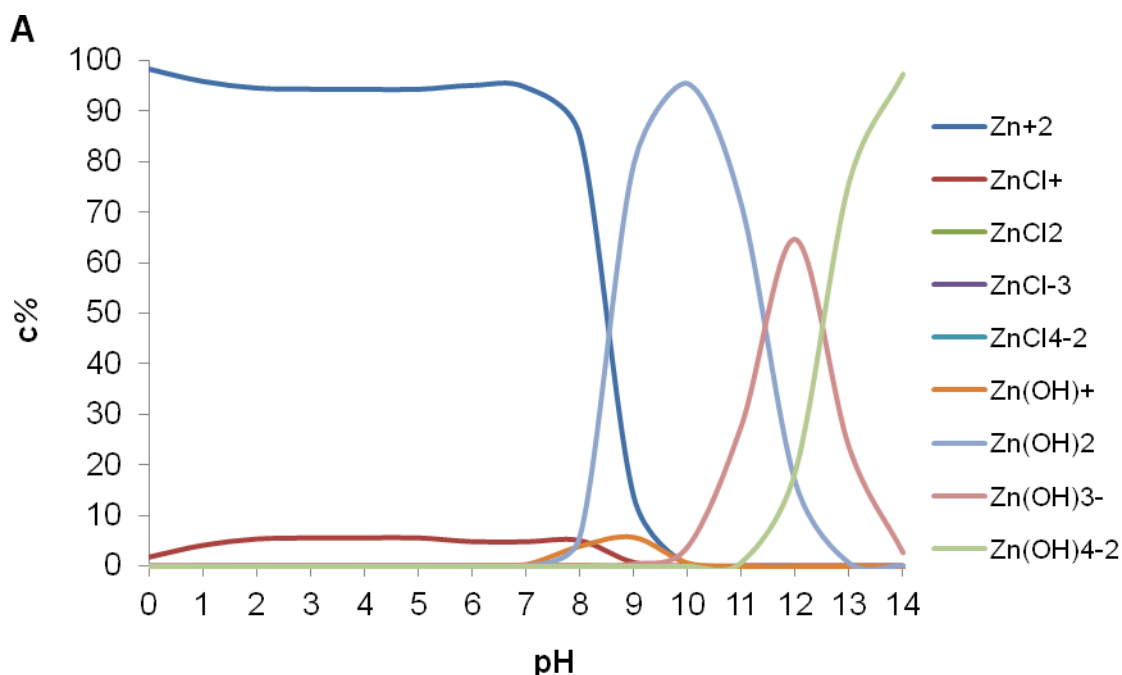
III.2.1 Sol RDB-Z

Le sol utilisé pour les expériences d'adsorption est celui utilisé pour l'étude du comportement des cations majeurs (voir caractéristiques et localisation dans le chapitre 2). Il provient de l'horizon Bt d'un site non-contaminé en Zn(II). Ce sol a une texture sablo-argileuse (70,7 m% sable, 8,9 m% limon, 20,4 m% argile) et contient moins de 0,34 m% de matière organique (Lamy et al., 2006). Le sol est tamisé par

voie sèche et la fraction 250-315 μm est retenue pour les expériences. La CEC de cette fraction du sol RDB-Z a été mesurée par déplacement des cations majeurs sorbés par une solution de CsCl 50 mmol/L à pH compris entre 9 et 10. Les mesures donnent une valeur moyenne de la CEC de $0,13 \pm 0,01$ mol/kg. La nature des phases minérales constituant cette fraction a été analysée par diffractométrie de rayon X. Les phases principales détectées sont du quartz, des feldspaths et des minéraux argileux dont de la kaolinite, de l'illite, et des interstratifiés illite/smectite.

III.2.2 Spéciation aqueuse et solubilité de Zn(II)

Le zinc est un élément métallique de transition dont l'espèce soluble a le degré d'oxydation +II, caractérisé par une configuration électronique : $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$. La forme du cation libre du zinc est Zn^{2+} , qui est susceptible de former des complexes aqueux en présence de ligands dans les solutions. Par exemple, dans une solution contenant des anions Cl^- et OH^- , la spéciation de Zn(II) peut comprendre les espèces aqueuses suivantes : ZnCl^+ , ZnCl_2 , ZnCl_3^- , ZnCl_4^{2-} , ZnOH^+ , Zn(OH)_2 , Zn(OH)_3^- , Zn(OH)_4^{2-} . L'abondance de ces différentes espèces dépend de la concentration du ligand et du pH (voir figure III.1).



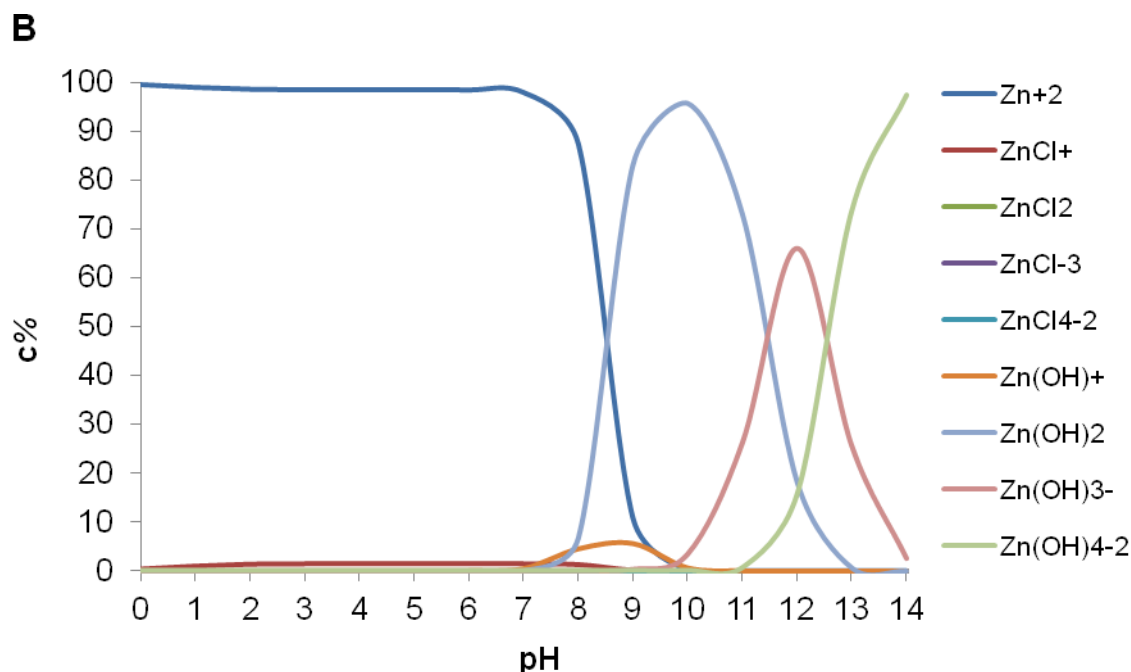


Figure III.1 : Spéciation de Zn(II) 5×10^{-4} mol/L en solution aqueuse en fonction du pH et considérant comme électrolyte de fond A) NaCl 5×10^{-2} mol/L et B) $CaCl_2$ 5×10^{-3} mol/L. Les calculs sont réalisés avec Phreeqc en utilisant la base de données thermodynamique phreeqc.dat.

Si les solutions ($T=25$ °C) sont en contact avec l'air (i.e., les solutions sont considérées en équilibre avec la pression partielle de $CO_{2(g)}$ égale à $10^{-3.5}$ atm), des espèces carbonatées peuvent en plus apparaître comme: $ZnHCO_3^+$, $ZnCO_3$, $Zn(CO_3)_2^{2-}$. La spéciation aqueuse du Zn(II) dans ces conditions est reportée sur la figure III.2. Les phases minérales susceptibles de précipiter sont $Zn(OH)_{2(s)}$ et la Smithsonite ($ZnCO_3$) à partir de pH 7,6. A pH=7,6 et pour une pression partielle de $CO_{2(g)} = 10^{-3.5}$ atm., la solubilité de $Zn(OH)_{2(s)}$ est de $1,89 \times 10^{-4}$ mol/L, et la solubilité de la Smithsonite ($ZnCO_3$) est de 6×10^{-5} mol/L (Clever et al., 1992).

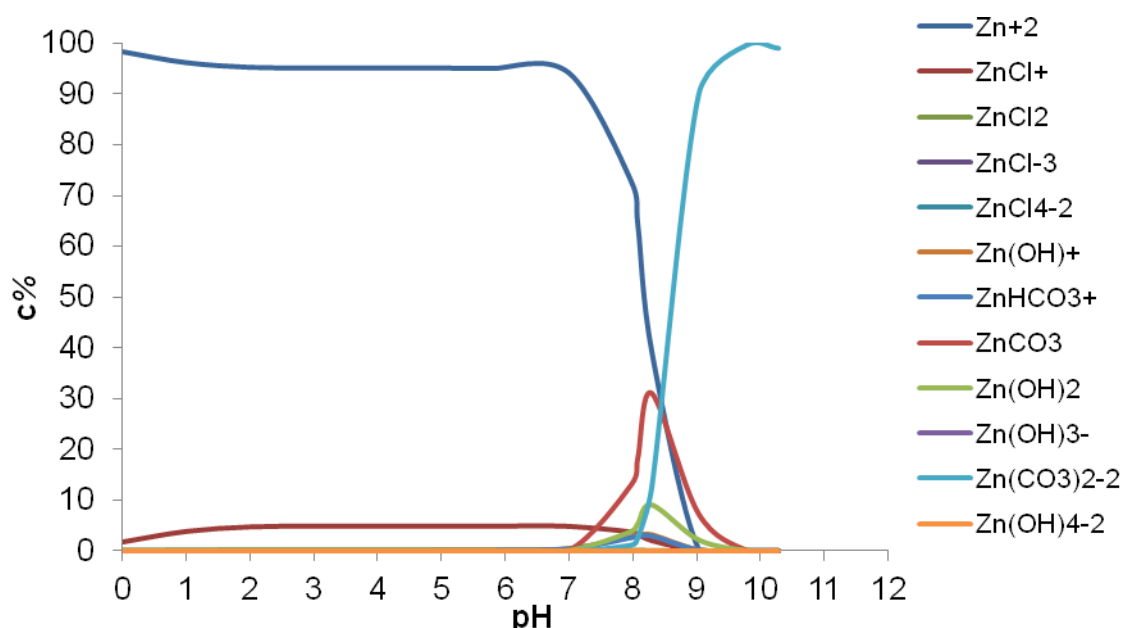


Figure III.2 : Spéciation de Zn(II) 5×10^{-4} mol/L dans une solution de NaCl 5×10^{-2} mol/L, à l'équilibre avec une pression partielle de $\text{CO}_{2(g)} = 10^{-3.5}$ atm., en fonction du pH. Les calculs sont réalisés avec Phreeqc en utilisant la base de données thermodynamique phreeqc.dat.

III.2.3 Expérience de l'adsorption de Zn(II) en condition statique

Dans un premier temps, nous avons testé le modèle de rétention de Zn(II) sur un sol en condition statique. Pour cela, des expériences en batch ont été réalisées en choisissant deux cations compétiteurs du Zn(II) : Na^+ et Ca^{2+} .

III.2.3.1 Saturation du sol

Afin de contraindre au mieux les conditions initiales de l'expérience, le matériau adsorbant est conditionné sous forme homo-ionique. Les échantillons (la fraction 250-315 μm de l'horizon Bt du sol RDB-Z obtenue par tamisage sec) ont d'abord été saturés par des solutions contenant le cation majeur concerné (Na^+ ou Ca^{2+}). Pour la saturation en Na^+ , les échantillons ont été mis en contact avec une solution de NaCl 1 mol/L à pH compris entre 9 et 10, ajusté par addition de petites quantités d'une solution de NaOH (pH=13). Pour la saturation en Ca^{2+} , les échantillons ont été mis en contact avec une solution de CaCl_2 1 mol/L à pH compris entre 9 et 10 ajusté par addition de Ca(OH)_2 (pH=12,5). Les suspensions (rapport solide/ solution d'environ

100 g/L) sont agitées pendant une semaine, puis les batchs sont centrifugés et les surnageants prélevés. Les solides sont remis en contact et agités pendant une semaine avec les mêmes solutions pour reproduire le processus de saturation. Les suspensions sont ensuite centrifugées et les solides sont séparés des surnageants. Un cycle de lavage (eau-eau-alcool), est appliqué pour éliminer l'excès de sel. Enfin, les solides issus de la fin du cycle de lavage sont séchés à l'étuve à 60 °C.

III.2.3.2 Mesure des isothermes d'adsorption-désorption

Pour étudier la sorption de Zn(II) dans le sol, des expériences d'adsorption-désorption en présence de Na ou Ca comme compétiteurs ont été réalisés. Dans chaque tube (PPCO Polypropène Co Polymer 10 mL, Thermo Scientific), 0,15 g de solide issu de l'étape de saturation est dispersé dans 6 mL de solution de NaCl 5×10^{-2} mol/L (rapport solide/solution 25 g/L). Après agitation pendant 12 h, une solution mère de Zn(II) ($C_{Zn(II)} = 4,53 \times 10^{-3}$ mol/L ; pH= 5.5) est ajoutée dans chaque tube afin d'avoir une concentration de Zn(II) aqueuse comprise entre 10^{-5} et 5×10^{-4} mol/L. Ces concentrations initiales ont été choisies afin d'être en dessous de la solubilité de toute phase minérale porteuse de Zn(II) (voir section III.2.2). Les suspensions sont ensuite mises en agitation pendant 24 h, centrifugées (15000 rpm, 15 min) afin d'ajuster le pH (par NaOH et HCl) des surnageants entre 7 et 8. Une fois que le pH est ajusté, les tubes sont remis en agitation pendant 1 semaine pour atteindre un état stationnaire. Puis, les échantillons sont centrifugés à nouveau (15000 rpm, 15 min) et les surnageants sont analysés (pH, Zn(II) aqueux). Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre (pH 780, Metrohm®) équipé d'une électrode combinée (Metrohm®) calibré à température ambiante ($21 \pm 2^\circ\text{C}$) avec trois solutions tampon Certipur® (pH=4,01, pH=6,98, pH = 9,18). La concentration de Zn(II) aqueux est mesurée par ICP-MS. Les dilutions ont été réalisées dans HNO₃ 2% (Baker, Ultrapur). Pour s'abstraire de toute contamination de Zn(II) présente dans l'environnement, les tubes utilisés pour la dilution ont été préalablement lavés avec HNO₃ 2%. L'ensemble des opérations analytiques est réalisé en salle blanche. Le blanc de Zn(II) est estimé à 1 µg/L (i.e., $1,5 \times 10^{-8}$ mol/L) et la précision analytique à 5%.

La valeur du coefficient de distribution $K_{d_{ads}}$ (L/kg) est calculée selon l'équation suivante :

$$K_{d_{ads}} = \frac{V}{m} \frac{(C_i - C_{f1})}{C_{f1}} \quad \text{Equation III-1}$$

où V est le volume de solution (L) et m est la masse de solide (kg), C_i (mol/L) est la concentration initiale de Zn(II) aqueux dans les batchs, et C_{f1} (mol/L) est la

concentration de Zn(II) aqueux mesurée dans les surnageants à l'état stationnaire par ICP-MS.

Pour vérifier la réversibilité du processus d'adsorption de Zn(II) sur le sol, des expériences de désorption ont été réalisées. Les solides issus de la fin des expériences d'adsorption ont été récupérés et mis en équilibre avec une solution de sel de fond ayant la même concentration, volume et pH que ceux utilisés pour la phase d'adsorption (e.g. 5×10^{-2} mol/L NaCl 6 mL, pH 7,6), mais exempt de Zn(II). Après une semaine d'agitation, les batchs sont centrifugés (15000 rpm, 15 min) et le même protocole est appliqué pour mesurer le pH et la concentration de Zn(II) dans les surnageants que celui utilisé pour la phase d'adsorption. Le coefficient de distribution à l'étape de désorption $K_{d_{des}}$ est calculé selon l'équation suivante :

$$K_{d_{des}} = \frac{(C_i - C_{f2})V + C_{f2}V_{rés} - C_{f2}V'}{mC_{f2}} \quad \text{Equation III-2}$$

Par rapport à l'équation III-1, le nouveau terme C_{f2} (mol/L) est la concentration de Zn(II) mesurée dans la surnageant à la fin de l'étape de désorption par ICP-MS, $V_{rés}$ (L) est le volume résiduel de solution avant l'étape de désorption, V' (L) est le volume de solution dans l'étape de désorption.

Pour les isothermes ayant Ca^{2+} comme compétiteur, le protocole expérimental est similaire à l'exception de la solution de sel de fond qui est $CaCl_2$ à 5×10^{-2} mol/L et le pH est ajusté par ajout de petites quantités de solutions de $Ca(OH)_2$ et HCl.

III.2.4 Expérience de transport réactif de Zn(II) en compétition avec Ca

L'expérience de transport réactif de Zn est réalisée selon un protocole identique à celui utilisé pour les cations majeurs (voir chapitre 2).

Une colonne de chromatographie en verre (Omnifit®) est remplie uniformément par voie sèche avec la fraction 250-315 μm de l'horizon Bt du sol R-DBZ. Cette fraction est obtenue par tamisage à sec (température de séchage 60 °C). La colonne remplie est ensuite purgée avec N_2O (2 bars) pendant 2 min pour évacuer l'air piégé dans le volume poreux et pour ainsi assurer une saturation totale en eau. La saturation en eau et la saturation des sites d'adsorption par Ca^{2+} sont réalisées simultanément par percolation d'une solution de $CaCl_2$ 5 mmol/L à 2 mL/h. La percolation est faite en connectant la colonne avec une pompe à double piston (P500, Pharmacia), avec une direction de circulation du fluide du bas vers le haut de la colonne. La saturation en eau est atteinte après quelques volumes de pore (VP) percolés grâce à la dissolution rapide de $N_2O_{(g)}$, tandis que la saturation des sites d'adsorption requiert une durée plus longue, correspondant au minimum à 200 VP percolés. Après l'étape de saturation, Ca^{2+} et H^+ sont les principaux cations adsorbés sur le sol. Une vanne

d'injection en amont de la colonne permet l'injection de solutions ayant une composition chimique différente de celle de la solution de fond (5 mmol/L CaCl₂).

Comme défini dans le chapitre II, la caractérisation de la colonne est réalisée à l'aide d'un traceur inerte (Cl⁻). La porosité n de la colonne peut être calculée selon l'équation suivante :

$$n = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \quad \text{Equation III-3}$$

où ρ_s est la masse volumique sèche du solide (g/cm³), ρ_d est la masse volumique de la colonne (g/cm³). Cette dernière est calculée avec l'équation suivante:

$$\rho_d = \frac{m_s}{V_T} \quad \text{Equation III-4}$$

m_s est la masse du sol introduit dans la colonne (g) et V est le volume total de la colonne remplie (cm³).

Avec la porosité calculée, on peut ajuster les courbes de percée d'un traceur inerte à l'aide du logiciel Phreeqc[®] afin de déterminer la dispersivité. Les propriétés géométriques et physiques de la colonne sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Propriétés géométriques et physiques de la colonne du sol utilisé pour l'étude du transport réactif de Zn(II) en présence de Ca.

Longueur (cm)	3,5
Diamètre (cm)	1,0
Volume totale de la colonne V_T (mL)	2,75
Masse du sol introduit dans la colonne (g)	4,04
Porosité	0,44
Volume de pore (mL)	1,13
Dispersivité (mm)	2
Nombre de Péclet	~18

Les conditions d'expérience de transport réactif, réalisées en présence de Ca²⁺ (système Zn/Ca/H) sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.2 : Conditions physico-chimiques utilisées pour l'étude de l'adsorption du Zn(II) en régime dynamique sur le sol RDB-Z.

	Injection (VP)	CaCl ₂ (mM)	ZnCl ₂ (mM)
Débit volumique			

Q= 9 mL/h	<0	5	-
	0	5	0,572
	4	5	-

III.2.5 Modèle d'adsorption et transport réactif

III.2.5.1 Modèle d'échangeurs d'ions

Selon le formalisme présenté dans le chapitre I, l'adsorption de Zn^{2+} à l'état de trace en présence de cations majeurs (e.g., Na^+ ou Ca^{2+}) peut être décrit par le modèle d'échangeurs d'ions. Selon la loi d'action-masse, pour chacun des sites d'échange i , les coefficients de sélectivité de Zn^{2+} et des compétiteurs Na^+ ou Ca^{2+} en référence au proton sont exprimés comme suit :

$$K_{2H/Zn}^{*i} = \frac{[(X_i^-)_2 - Zn^{2+}][H^+]^2 \gamma_{H^+}^2}{[X_i^- - H^+]^2 [Zn^{2+}]}$$

Equation III-5

$$K_{H/Na}^{*i} = \frac{[X_i^- - Na^+][H^+] \gamma_{H^+}}{[X_i^- - H^+][Na^+] \gamma_{Na^+}}$$

Equation III-6

$$K_{2H/Ca}^{*i} = \frac{[(X_i^-)_2 - Ca^{2+}][H^+]^2 \gamma_{H^+}^2}{[X_i^- - H^+]^2 [Ca^{2+}] \gamma_{Ca^{2+}}}$$

Equation III-7

Avec K^{*i} le coefficient de sélectivité sur le site i entre le proton et le cation d'intérêt (Zn^{2+} ou Na^+ ou Ca^{2+}), $[]$ est la concentration des ions en solution (mol/L) ou adsorbés (mol/kg) et γ sont les coefficients d'activité des ions en solution calculés avec le modèle de Davis (voir Annexe 1).

Si le milieu est saturé en Na^+ , la concentration totale des sites de type i (CE_i en eq/kg) est égale à la somme des concentrations équivalentes des cations H^+ , Na^+ et Zn^{2+} adsorbés :

$$CE_i = [X_i^- - H^+] + [X_i^- - Na^+] + 2[(X_i^-)_2 - Zn^{2+}]$$

Equation III-8

Combinant les équations III-5, III-6 et III-8, on obtient la concentration de l'espèce adsorbée $(X_i^-)_2 - Zn$

$$[(X_i^-)_2 - Zn^{2+}] = \frac{1}{8} (4CE_i + A^2B - \sqrt{A^4B + 8CE_iA^2B})$$

Equation III-9

$$\text{avec } A = 1 + \frac{K_{H/Na}^{*i} \frac{[Na]}{\alpha_{Na}} \gamma_{Na^+}}{[H^+] \gamma_{H^+}} \quad \text{et} \quad B = \frac{[H^+]^2 \gamma_{H^+}^2}{K_{2H/Zn}^{*i} \frac{[Zn]}{\alpha_{Zn}} \gamma_{Zn^{2+}}}$$

où α est le coefficient de Ringböm (voir I.3.1.2.3).

Si l'adsorbant est saturé en Ca^{2+} , on peut calculer la concentration $[(X_i^-)_2 - \text{Zn}]$ de façon similaire :

$$[(X_i^-)_2 - \text{Zn}] = \frac{1}{16} \frac{(\sqrt{8CE_i(CD+1)+D}-\sqrt{D})^2}{(CD+1)^2} \quad \text{Equation III-10}$$

avec

$$CE_i = [X_i^- - H^+] + 2[X_i^- - \text{Ca}^{2+}] + 2[(X_i^-)_2 - \text{Zn}^{2+}] \quad \text{Equation III-11}$$

$$C = \frac{K_{2H/\text{Ca}}^{*i} \frac{[\text{Ca}]}{\alpha_{\text{Ca}}} \gamma_{\text{Ca}}}{[H^+]^2 \gamma_{H^+}} \quad D = \frac{[H^+]^2 \gamma_{H^+}}{K_{2H/\text{Zn}}^{*i} \frac{[\text{Zn}]}{\alpha_{\text{Zn}}} \gamma_{\text{Zn}^{2+}}}$$

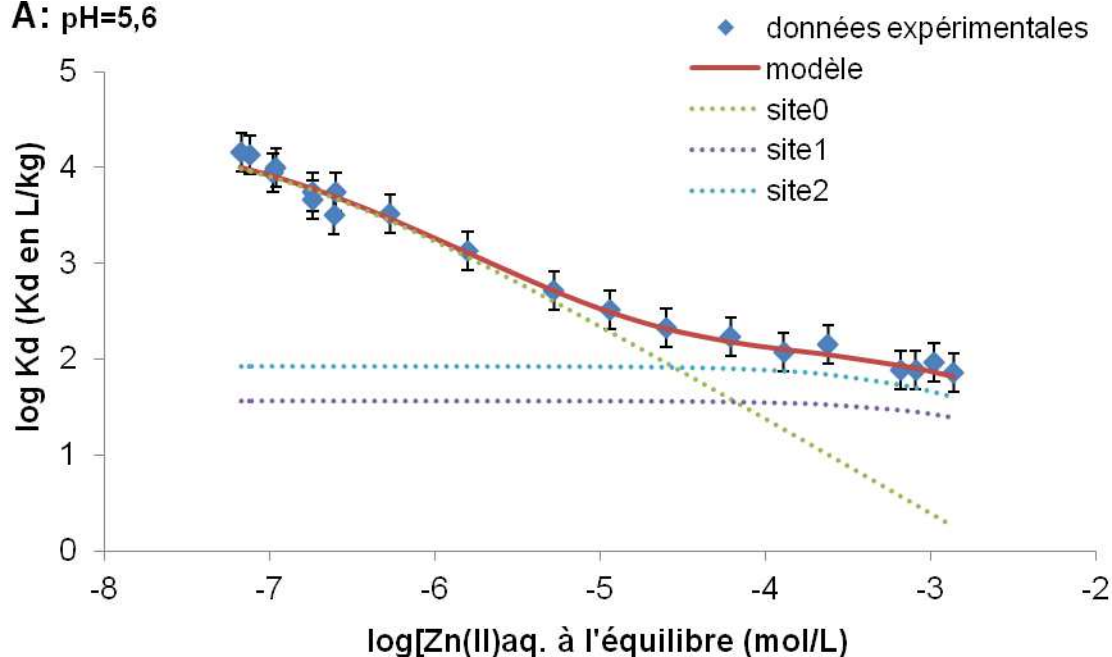
La concentration totale de Zn^{2+} adsorbé est égale à la somme des concentrations de Zn^{2+} adsorbé sur chacun des sites :

$$[\text{Zn}^{2+}] = \sum_i [(X_i)_2 - \text{Zn}^{2+}] \quad \text{Equation III-12}$$

III.2.5.2 Modèle d'adsorption pour la montmorillonite

Baeyens et Bradbury ont réalisé des expériences d'adsorption de Zn(II) sur la montmorillonite de Wyoming et ont obtenu des isothermes d'adsorption de Zn(II) en milieu sodique (1997) et calcique (1999). D'autre part les études de Nolin (1997) ont montré qu'il était possible de décrire la montmorillonite de Wyoming comme un échangeur d'ions avec trois sites principaux, de concentration respectivement égale à 0,387, 0,361, 0,139 mol/kg. Ce modèle descriptif de la montmorillonite a déjà été présenté en détail dans le chapitre II. Ainsi, à l'aide des équations précédentes décrivant l'adsorption d'un cation mineur en présence d'un compétiteur majeur (Na ou Ca), on peut utiliser les résultats expérimentaux de Baeyens et Bradbury pour déterminer les coefficients de sélectivité $K_{2H/\text{Zn}}^{*i}$ (figure III.3). Tertre et al. (2009) ont montré qu'un site de faible concentration (0,6 % de la CEC) ayant une affinité importante était nécessaire, en plus des trois sites majeurs, pour reproduire l'ensemble des données d'adsorption de Zn(II) de Baeyens et Bradbury. Afin de rester cohérent avec les études de Tertre et al. (2009), nous avons retenu également les coefficients de sélectivité $K_{2H/\text{Zn}}^{*i}$ obtenus sur la montmorillonite sodique (figure III.3).

A: pH=5,6



B: pH=7,0

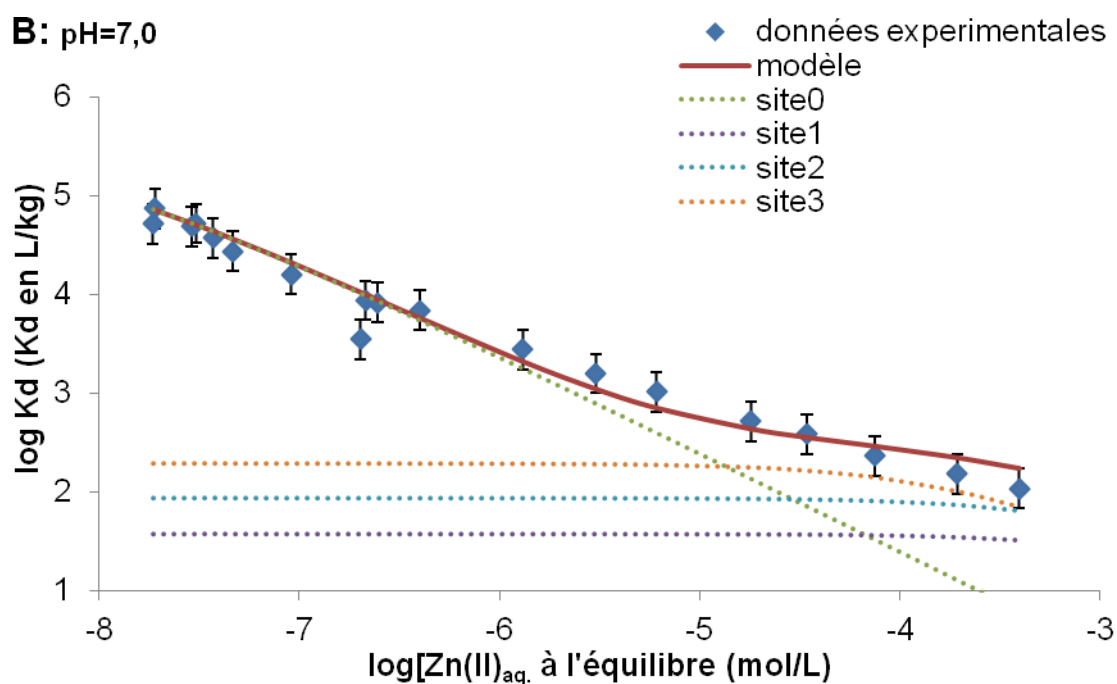


Figure III.3 : Logarithme décimal des coefficients de distribution de Zn(II) sur la montmorillonite de Wyoming en présence de 0,1 M NaClO₄ en fonction de la concentration aqueuse de Zn à l'équilibre dans différentes conditions : A) pH=5,6 et rapport solide/solution=1,2 g/L ; B) pH=7,0 et rapport solide/solution=0,33 g/L. Les données expérimentales obtenues par Baeyens and Bradbury (1997) sont représentées par des symboles. Les ajustements par le modèle prenant en compte un site mineur et trois sites majeurs sont représentés par des lignes, et les contributions de chaque type de site sont représentées par les lignes en tiret.

De cette façon on a pu proposer un modèle d'échangeur d'ions de la montmorillonite de Wyoming pour l'adsorption de Zn(II) capable d'interpréter les données expérimentales proposées par Baeyens et Bradbury pour différentes conditions de pH et de concentrations de Zn aqueux à l'état stationnaire (voir Figure III.3). Les coefficients de sélectivité et les concentrations de sites permettant d'interpréter ces données sont reportés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Modèle d'échangeurs d'ions proposé dans cette étude pour interpréter l'adsorption de Zn(II), en compétition avec Na ou/et Ca, sur la montmorillonite de Wyoming. Pour plus de détails, on se réfèrera au chapitre II.

Type de site X_i^-	Concentration de site (mol/kg)	Commentaires
X_0^-	0,005	Obtenu par ajustement des données de Baeyens et Bradbury(1997) Nolin (1997)
X_1^-	0,387	
X_2^-	0,361	
X_3^-	0,139	

Réactions d'échange d'ions	$\log K_{nH/M}^{*i}$ (25°C)	Commentaire
$X_0^- H + Na^+ \leftrightarrow X_0^- Na + H^+$	-5,1	Obtenu par ajustement des données de Baeyens et Bradbury(1997) Nolin (1997); $\log K_{H/Na}^{*i}$ sans unité
$X_1^- H + Na^+ \leftrightarrow X_1^- Na + H^+$	-0,32	
$X_2^- H + Na^+ \leftrightarrow X_2^- Na + H^+$	-2,87	
$X_3^- H + Na^+ \leftrightarrow X_3^- Na + H^+$	-8,84	

$2X_1^- H + Ca^{2+} \leftrightarrow (X_1^-)_2 Ca + 2H^+$	1,02	Obtenus par ajustement de la courbe de titrage de Tournassat (2004); $\log K_{2H/Ca}^{*i}$ (kg/mol)
$2X_2^- H + Ca^{2+} \leftrightarrow (X_2^-)_2 Ca + 2H^+$	1,36	
$2X_3^- H + Ca^{2+} \leftrightarrow (X_3^-)_2 Ca + 2H^+$	-4,24	

$2X_0^- H + Zn^{2+} \leftrightarrow (X_0^-)_2 Zn + 2H^+$	-1,72	Obtenus par ajustement des données d'adsorption de Baeyens et Bradbury (1997); $\log K_{2H/Zn}^{*i}$ (kg/mol)
$2X_1^- H + Zn^{2+} \leftrightarrow (X_1^-)_2 Zn + 2H^+$	-0,03	
$2X_2^- H + Zn^{2+} \leftrightarrow (X_2^-)_2 Zn + 2H^+$	-4,70	
$2X_3^- H + Zn^{2+} \leftrightarrow (X_3^-)_2 Zn + 2H^+$	-9,57	

III.2.5.3 Modèle d'adsorption pour le sol

Comme précédemment présenté dans le chapitre II, si dans un sol, les principales phases réactives sont des minéraux argileux, on peut simplifier le problème en assimilant le sol à la phase argileuse prédominante ou à celle qui présente la plus forte capacité d'adsorption. Nous avons vu que dans le cas du déplacement de Na par Ca, le comportement d'adsorption du sol pouvait être assimilé à celui de la montmorillonite de Wyoming.

Rappelons que ce sol est peu carbonaté, pauvre en matières organiques et oxydes, Il est donc possible de considérer que les minéraux argileux sont les phases principales responsables de l'adsorption de Zn(II) dans le sol. Comme dans le cas de l'étude des cations majeurs, ce sol peut donc être décrit comme la contribution de 14 m% de montmorillonite de Wyoming.

III.2.5.4 Modèle de transport réactif

Le modèle de transport réactif utilisé pour traiter du comportement de Zn(II) dans la colonne de sol est identique à celui utilisé pour traiter du déplacement de cations majeurs dans le chapitre II.

III.3 Résultats et discussions

III.3.1 Résultats des expériences d'adsorption-désorption en statique

La Figure III.4 présente les logarithmes des coefficients de distribution de Zn(II) mesurés pour le sol RDB-Z à l'issue de l'étape d'adsorption ($\log K_{d_{ads}}$) en fonction du logarithme de la concentration de Zn(II) mesurée en solution à l'état stationnaire en présence de différents électrolytes. L'incertitude du logarithme de concentration aqueuse est d'environ 0,02 unité (estimé à partir de la précision analytique d'ICP-MS). Les incertitudes sur le logarithme du coefficient de distribution de Zn(II) en présence de Na^+ et Ca^{2+} sont estimées à environ 0,2 et 0,3 unité respectivement. Dans les deux cas, les $\log K_d$ augmentent de 3 à 4 quand la concentration aqueuse de Zn (II) diminue de $5 \cdot 10^{-5}$ à $5 \cdot 10^{-8}$ mol/L. Cependant, on observe une plus grande dispersion des mesures dans le cas des expériences réalisées en milieu calcique.

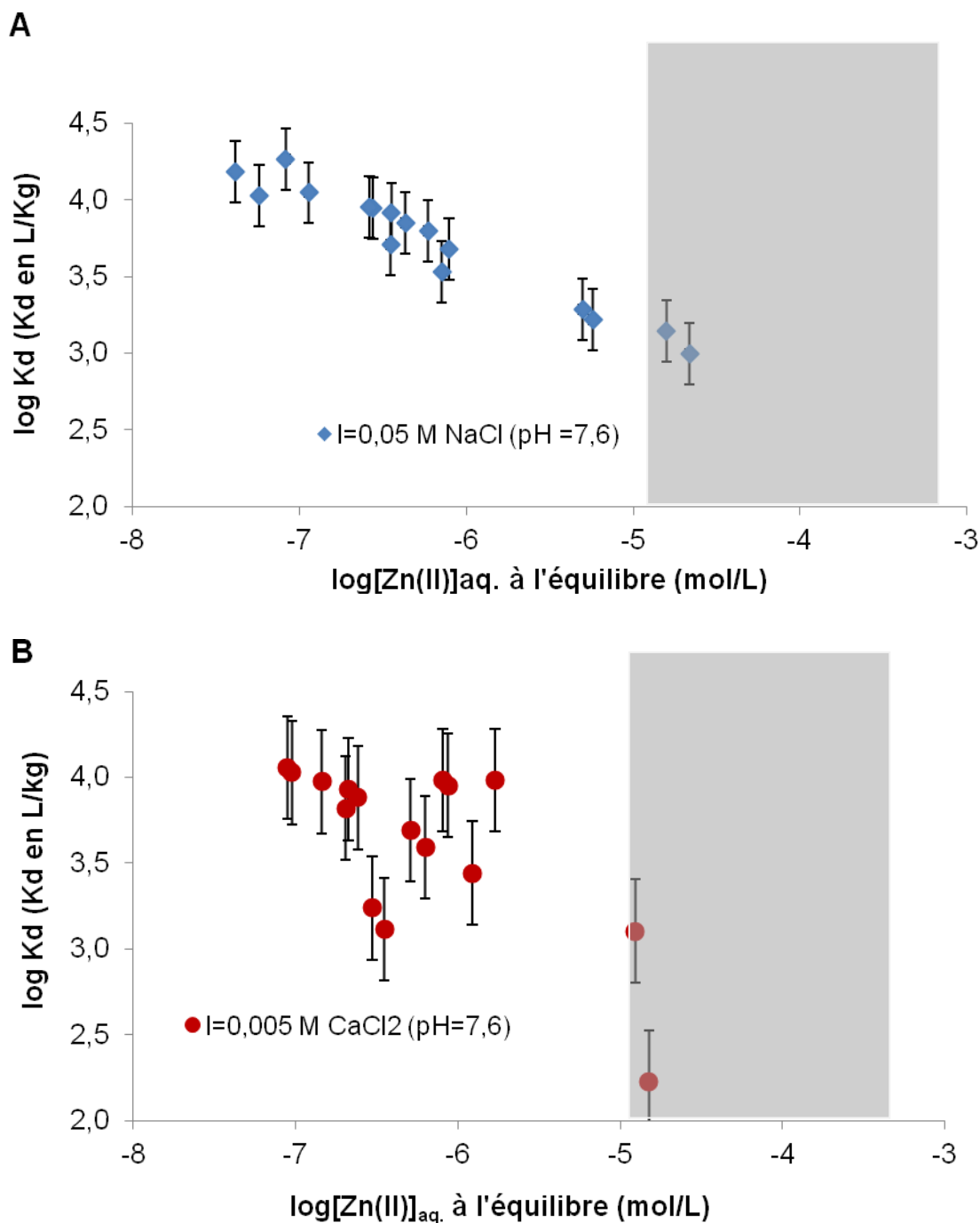


Figure III.4 : Logarithmes des coefficients de distribution de Zn(II) mesurés pour le sol RDB-Z en fonction des logarithmes de la concentration de Zn(II) aqueuse mesuré à l'état stationnaire. A) électrolyte de fond NaCl 0,05 M B) électrolyte de fond CaCl₂ 0,005 M. Les zones grises indiquent les gammes de concentrations initiales de Zn(II) utilisées.

Si on compare les isothermes d'adsorption et de désorption (voir figure III.5), on constate que les $K_{d_{ads}}$ sont en bon accord avec les $K_{d_{des}}$ (seule l'isotherme de désorption en présence de Ca^{2+} est obtenue, celle en présence de Na^+ n'est pas disponible dû à un problème d'analyse en ICP-MS). Ces résultats nous permettent de conclure que le processus d'adsorption de Zn(II) sur le sol RDB-Z est réversible et que le formalisme d'échange d'ions, basé sur la thermodynamique des processus réversibles, peut donc être appliqué pour interpréter les données.

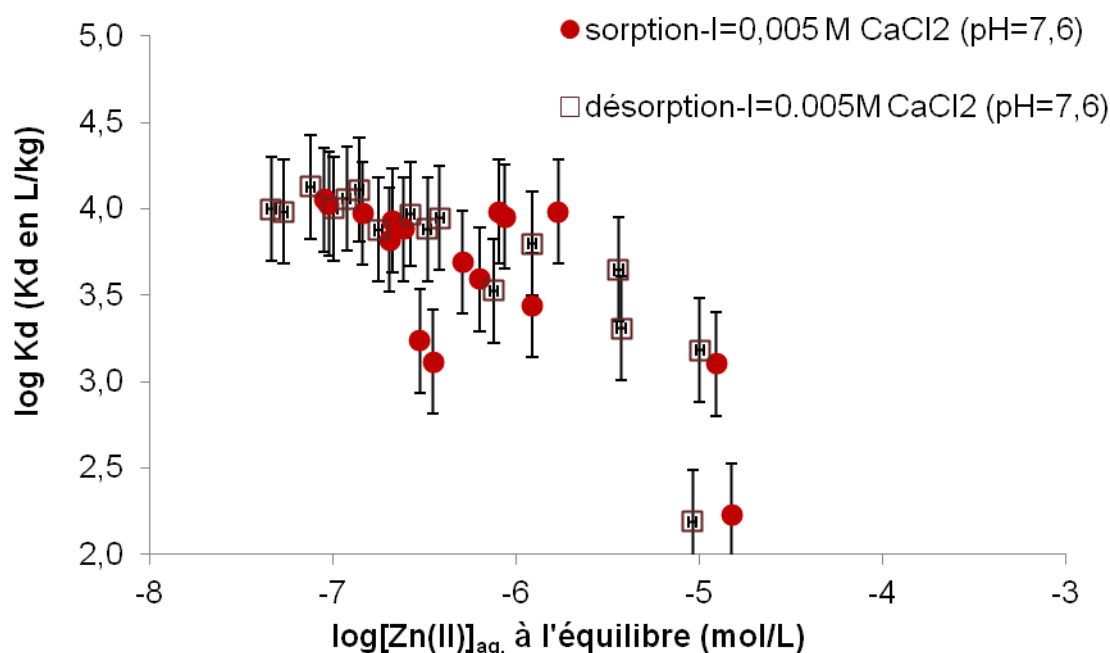


Figure III.5 : Comparaison des isothermes d'adsorption et de désorption de Zn(II) mesurées avec le sol RDB-Z en milieu CaCl_2 5×10^{-3} mol/L à $\text{pH}=7,6 \pm 0,2$.

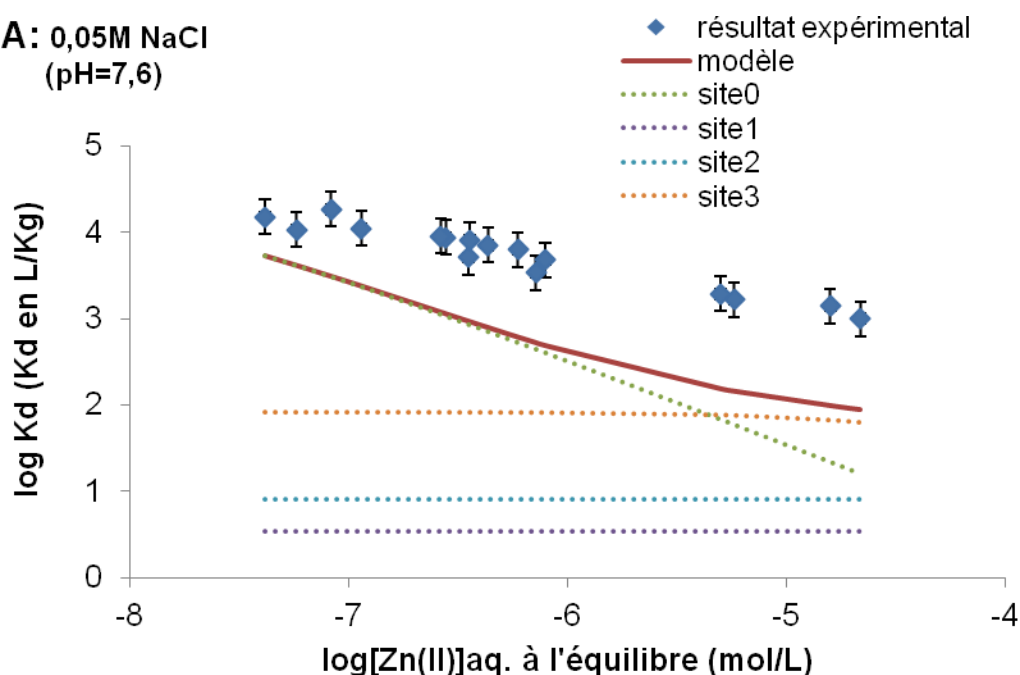
Conformément au modèle établi précédemment, nous avons prédit la concentration de Zn(II) adsorbé pour chacune des isothermes d'adsorption. Les résultats sont illustrés sur la figure III.6.

On peut constater que dans les deux conditions expérimentales, le modèle sous-estime les K_d mesurés. La différence des valeurs de $\log K_d$ mesurés et prédits décroît d'environ 1 unité logarithme à 0,5 unité logarithme quand la concentration aqueuse de Zn(II) à l'équilibre diminue de 2×10^{-5} mol/L à 5×10^{-8} mol/L. C'est-à-dire que le modèle est un peu plus fiable dans des conditions où la concentration aqueuse de Zn(II) à l'équilibre est faible. Dans le cas de 0,05 mol/L NaCl comme électrolyte de fond (figure III.6A), la contribution des quatre types de site à l'adsorption de Zn^{2+} est détaillé : à faible concentration aqueuse de Zn(II) à l'équilibre (jusqu'à environ 5×10^{-6} mol/L), Zn(II) est principalement adsorbé sur les sites de

haute affinité (le type de site 0). Pour des concentrations en solution de Zn(II) supérieures, Zn(II) se sorbe sur les autres sites, notamment le site 3. Le modèle montre qu'à une concentration aqueuse de Zn(II) à l'équilibre d'environ 5×10^{-6} mol/L, les deux principaux types de site d'adsorption sont les sites 0 et 3, avec une contribution équivalente des deux sites. Si la concentration aqueuse de Zn(II) à l'équilibre est supérieure à 10^{-5} mol/L, le site 3 devient le principal contributeur à l'adsorption de Zn(II).

Dans le cas où les expériences ont été réalisées avec un sel de fond de 0,005 M CaCl_2 , selon le modèle, le site 0 est le seul contributeur à l'adsorption de Zn(II) dans toute la gamme de concentration aqueuse de Zn(II) mesurée à l'équilibre. Aucune contribution des autres sites n'est prévue par le modèle. Ceci est en partie inhérent à la construction du modèle qui manque encore de données fiables permettant en particulier de contraindre le comportement de Ca^{2+} sur le site 0. Dans ce cas, on considère qu'il n'y a pas de compétition Ca-Zn sur ce site.

A: 0,05M NaCl
(pH=7,6)



B: 0,005M CaCl₂
(pH=7,6)

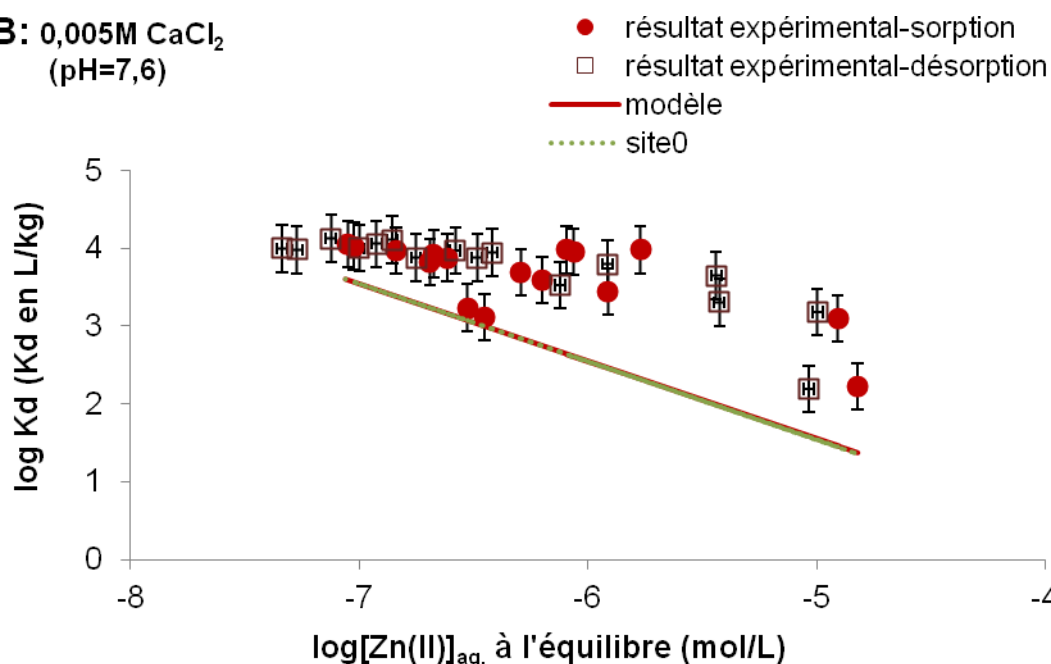


Figure III.6 : Comparaison des K_d mesurés (symboles) et prédits par le modèle (lignes) pour le sol RDB-Z, et contribution de chaque site à la rétention du Zn(II) (lignes tirets). Conditions expérimentales: A) I=0,05 M NaCl, pH=7,6 ; B) I=0,005 M CaCl₂, pH=7,6.

Contrairement à l'observation de Tertre et al (2009), nos résultats montrent que le modèle n'est pas capable de prédire les données expérimentales, principalement dans le domaine des fortes concentrations en Zn(II). Des hypothèses sont proposées pour expliquer la performance réduite du modèle dans notre cas :

- le Zn(II) peut être adsorbé sous forme d'ions complexés en plus d'être adsorbé sous forme d'ions libres Zn^{2+} .

L'utilisation de notre modèle implique que les ions complexés en solution ne participent pas aux réactions d'échange d'ions. L'influence de ces espèces sur l'adsorption de Zn(II) est considérée de façon indirecte et prise en compte uniquement à l'aide du coefficient de Ringböm dans la spéciation aqueuse. Or, la spéciation de Zn(II) dans une solution en présence de Cl^- est assez compliquée, comme montré dans la figure III.1. Quand la concentration de Zn(II) est de 5×10^{-4} mol/L à pH=7,6, Zn existe principalement sous forme libre. Les autres formes telles que $ZnCl^+$, $ZnOH^+$ et $Zn(OH)_2$ ne dépassent pas 2%. En revanche, dans le cas d'un électrolyte de fond NaCl 5×10^{-2} mol/L, le pourcentage de $ZnCl^+$ s'élève jusqu'à environ 5%. Cependant, nous ne disposons pas des coefficients de sélectivité

impliquant ces espèces. Il ne nous est donc pas possible de tester cette hypothèse étant donné les conditions expérimentales choisies.

- *il existe d'autres phases minérales que la composante gonflante (smectitique) dans le sol qui contribuent à l'adsorption de Zn(II).*

Notre modèle d'adsorption considère que la réactivité du sol vis-à-vis de Zn(II) peut être modélisée par celle d'une montmorillonite basse charge de type Wyoming, phase pouvant représenter la composante expansible des interstratifiés illite/smectite mis en évidence dans le sol RDB-Z (voir analyse minéralogique dans le chapitre II). Or l'analyse minéralogique a également mis en évidence la présence importante d'illite dans ce sol. Certains auteurs ont montré que la différence de propriétés d'adsorption des smectites (type montmorillonite) et des illites (ou micas) vis-à-vis des métaux en trace pouvait être assez significative, et être en faveur des illites (Poinssot et al., 1999; Koning et Comans, 2004). Cela oblige à envisager un modèle d'adsorption plus complexe prenant en compte plusieurs phases. Par exemple, Savoye et al. (2012) ont utilisé un modèle combinant les propriétés d'adsorption d'une illite et d'une smectite pour interpréter des expériences de diffusion de Cs⁺ à travers un échantillon d'argilite du Callovo-Oxfordien. Nous avons donc essayé de compléter notre modèle en ajoutant la contribution d'une phase illitique à celle de la smectite de Wyoming. A notre connaissance, il n'existe pas d'étude d'adsorption de Zn(II) sur l'illite. Seule une étude en cours avec des données partielles et non publiées nous ont été communiquées semblant attester d'une plus grande affinité de Zn(II) pour l'illite que pour la smectite (S.Savoye, comm. personnelle). Ces données encore très provisoires ont été testées à titre indicatif mais ne sauraient en aucun cas être retenues comme définitives.

Si nous supposons que le sol contient un pourcentage Y de minéraux argileux, dans lequel le pourcentage de l'illite est X et le pourcentage de la montmorillonite est (1-X), la CEC du sol et celles de l'illite et de la montmorillonite répondent à l'équation suivante :

$$Y (CEC_{montmorillonite} \cdot (1 - X) + CEC_{illite} \cdot X) = CEC_{sol} \quad \text{Equation III-13}$$

où $Y \in [20\%, 25\%]$ et $X \in [14\%, 50\%]$ (selon les caractéristiques et les résultats de l'analyse minéralogique du sol).

On peut avoir différentes combinaisons des valeurs de X et Y qui satisfont l'équation ci-dessus. Nous avons ensuite fait des simulations avec différentes combinaisons possibles. Les résultats sont présentés dans la figure III.7. On constate que les expériences en milieu sodique sont assez bien reproduites si l'on considère un mélange illite-smectite 50/50, ce qui n'est pas contradictoire avec les analyses minéralogiques (i.e. X=50%, Y=22%). Dans le cas de l'expérience en milieu calcique, le même assemblage de phases reproduit grossièrement le comportement de Zn²⁺ en milieu calcique. Comme énoncé précédemment, nous manquons encore aujourd'hui de données d'adsorption de l'espèce Ca²⁺ qui permettrait de contraindre

mieux le comportement de cette espèce sur les matériaux argileux. De ce fait, le comportement de tout élément mineur en présence de Ca^{2+} reste donc également difficile à prédire.

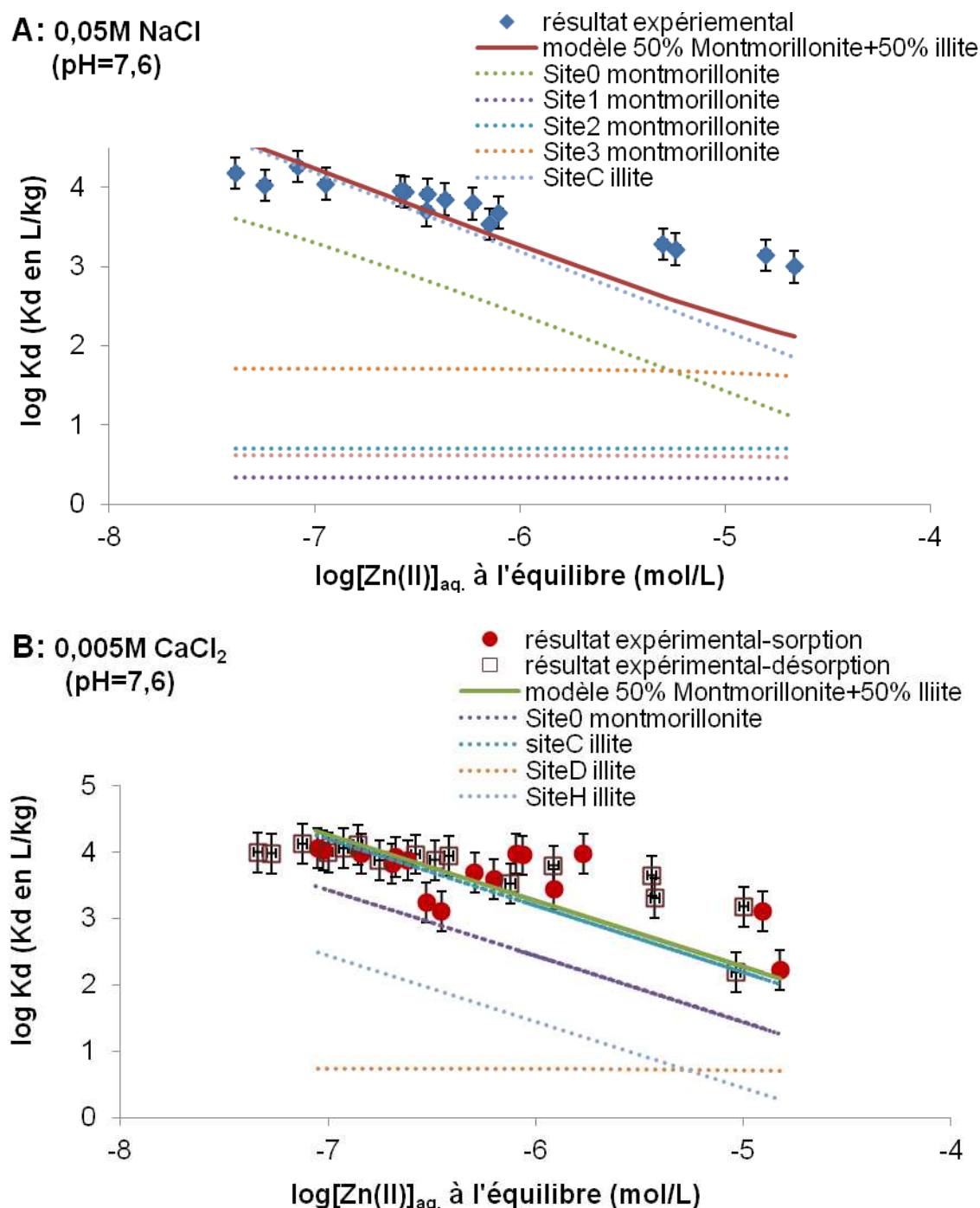
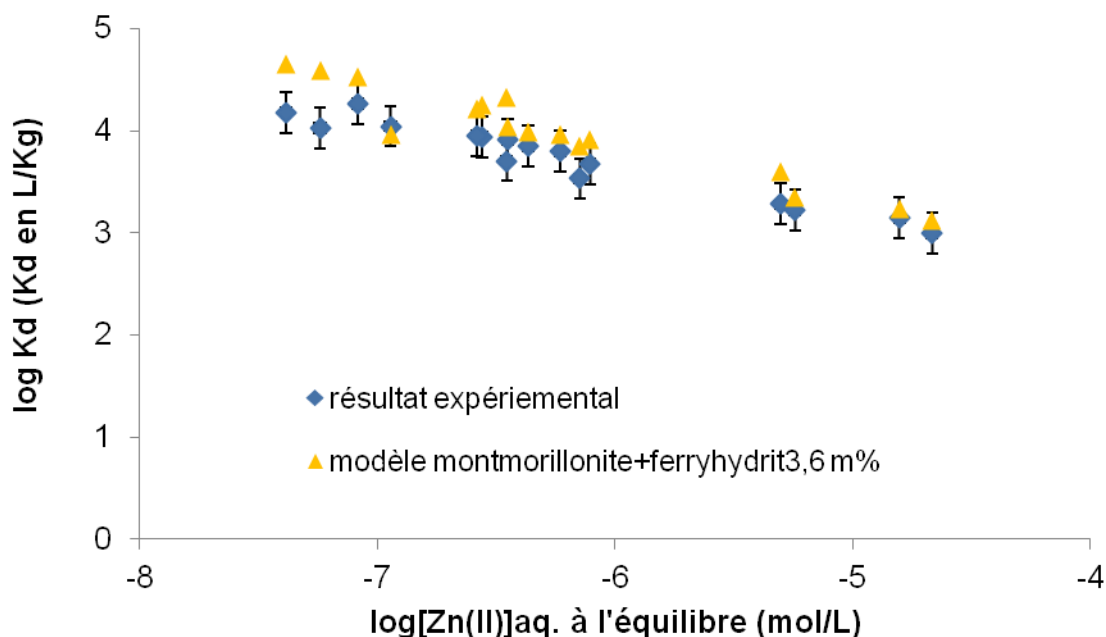


Figure III.7 : Essai d'ajustement des isothermes d'adsorption de Zn(II) sur le sol R-DBZ avec un modèle comprenant de l'illite et de la montmorillonite (X=50%, Y=22%) et basé sur la théorie des échangeurs d'ions : A) I=0,05 M NaCl, pH=7,6 ; B) I=0,005 M CaCl_2 , pH=7,6. L'illite est décrite comme un échangeur d'ions comportant quatre sites de forte concentration (A, B, C, D) et un site de faible concentration et de

forte affinité (H) dont les concentrations (mol/kg) respectives sont celles rassemblées dans Savoye et al. (2012) : site A 0,13 ; site B 0,033 ; site C 0,028 ; site D 0,044 ; site H 0,0005.

D'après les résultats d'analyse chimique élémentaire (Lamy et al., 2001), l'échantillon de l'horizon Bt du sol R-DBZ contient 2,27 m% de Fe, et a une couleur rouge-jaunâtre à l'œil. Pourtant, l'analyse minéralogique par DRX ne permet pas d'observer de phases minérales de type oxy-hydroxyde de fer (e.g., ferrihydrite, goethite). Compte tenu de la forte affinité de Zn(II) vis-à-vis des oxydes de fer et notamment de l'oxyde de fer amorphe (Trivedi et Axe, 2001), nous avons testé un modèle qui prend en compte à la fois la rétention de Zn(II) sur la phase montmorillonite et une contribution de Zn(II) adsorbé sur des oxydes de fer. Pour cela, nous avons utilisé le modèle d'adsorption de Zn(II) proposé par Dzombak et Morel (1990) pour la ferrihydrite. Dans les premiers essais, nous avons considéré que le fer total dans l'échantillon provenait intégralement de la ferrihydrite, c'est-à-dire que l'échantillon contenait environ 3,6 m% de ferrihydrite. Ainsi, le modèle considèrerait que la réactivité du sol pouvait être décrite par la contribution de 3,6 m% de ferrihydrite et de 14 % de montmorillonite. Les simulations des isothermes d'adsorption de Zn (II) sur le sol R-DBZ par ce modèle sont présentées dans la figure III.8. On constate que les résultats expérimentaux sont mieux reproduits si on prend en compte la contribution de la ferrihydrite dans la rétention de Zn(II).

**A: 0,05M NaCl
(pH=7,6)**



B: 0,05M CaCl₂
(pH=7,6)

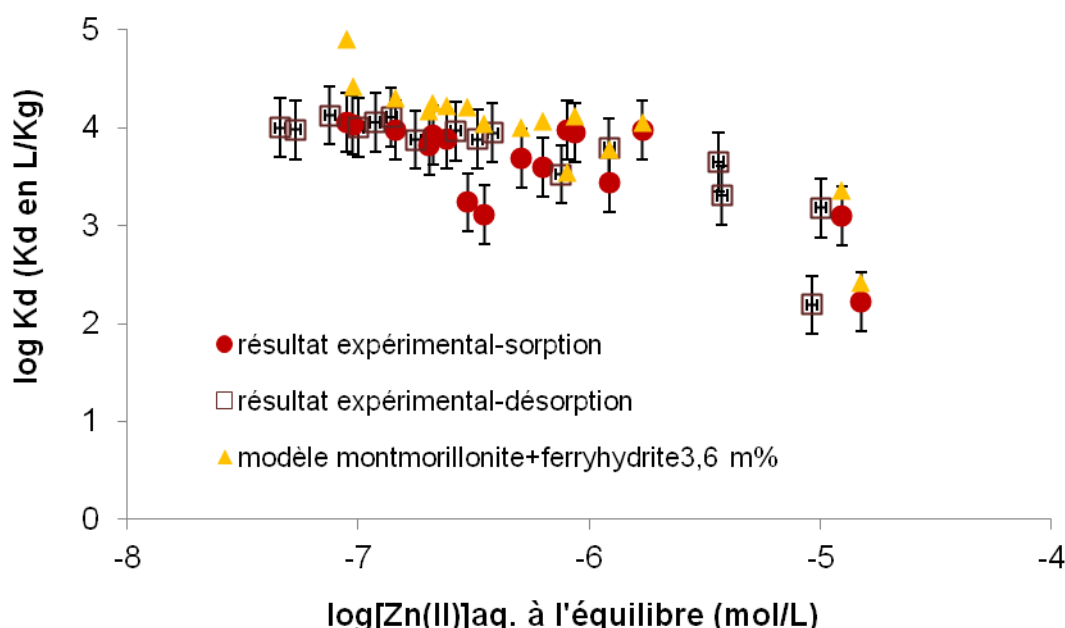
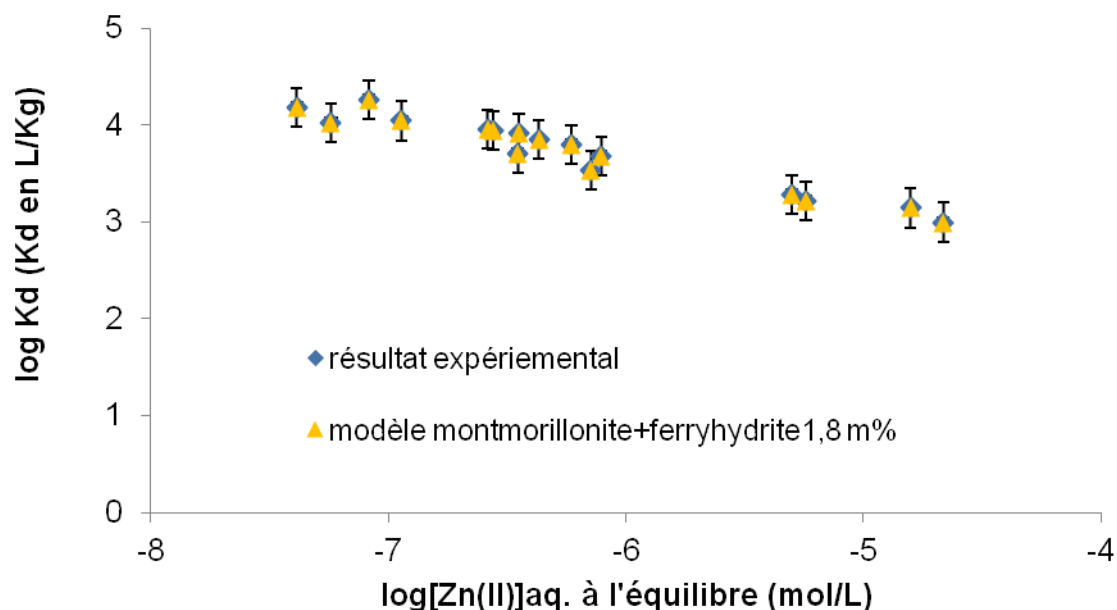


Figure III.8 : Modélisation des isothermes d'adsorption de Zn (II) sur le sol R-DBZ avec un modèle comprenant de la montmorillonite et de la ferrihydrite (3,6 m%) :A) I=0,05 M NaCl, pH=7,6 ; B) I=0,005 M CaCl₂, pH=7,6.

La limite de détection en DRX est de l'ordre de 4/5 % pour des phases bien cristallisées. Puisque des oxy-hydroxydes de fer bien cristallisés n'ont pas été détectés en DRX, on peut en conclure que si ces phases sont présentes, elles le sont à des teneurs inférieures à cette limite. Nous avons alors réalisé d'autres essais de modélisation avec une quantité de ferrihydrite moitié moins importante, c'est-à-dire 1,8 m%, toujours en association avec 14% de montmorillonite. Ceci peut simuler par exemple le fait qu'une partie du fer total mesuré soit en fait incluse dans les minéraux argileux. On constate que dans ce cas le modèle peut reproduire parfaitement les isothermes d'adsorption de Zn(II), notamment pour les résultats en milieu sodique (voir figure III.9).

A: 0,05M NaCl
(pH=7,6)



B: 0,05M CaCl₂
(pH=7,6)

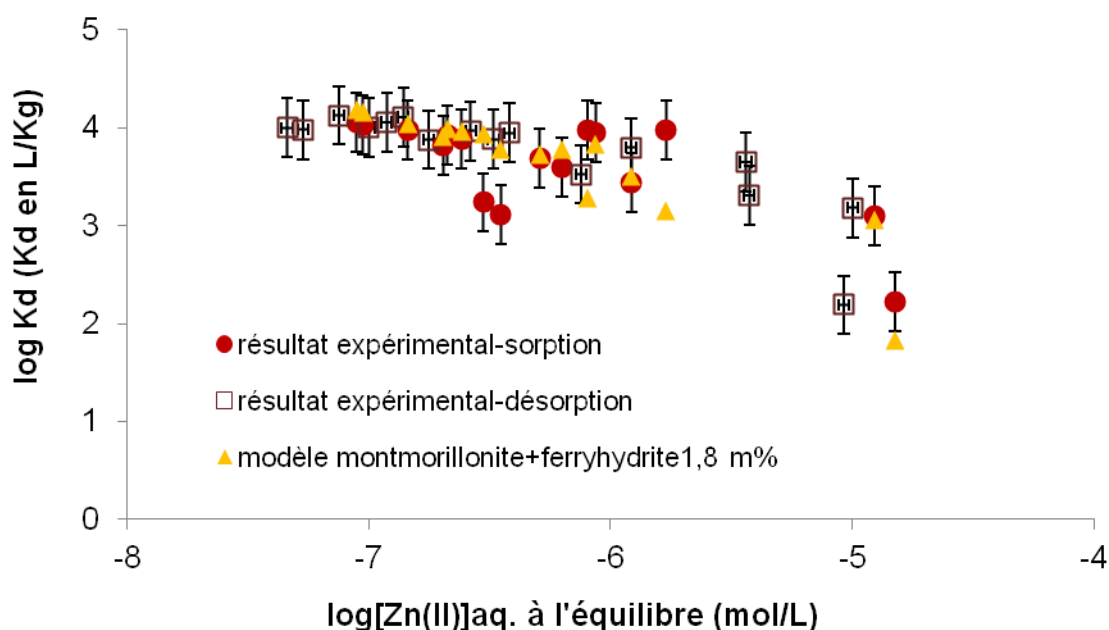
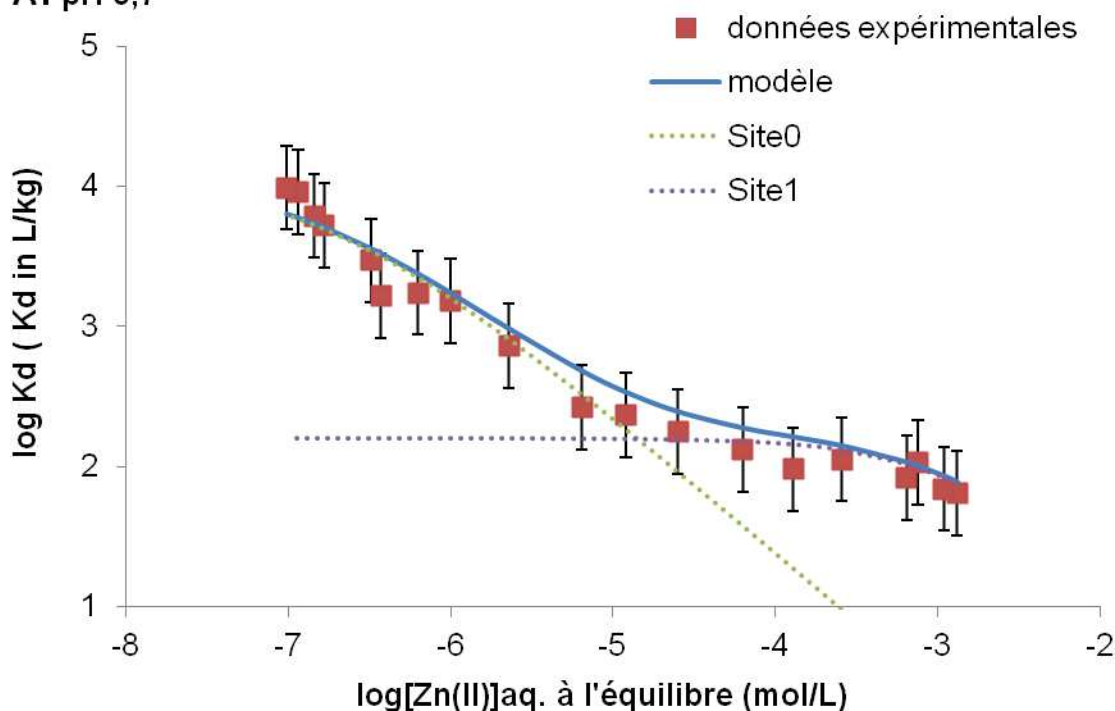


Figure III.9 : Modélisation des isothermes d'adsorption de Zn (II) sur le sol R-DBZ avec un modèle comprenant de la montmorillonite et de la ferrihydrite (1,8 m%) :A) I=0,05 M NaCl, pH=7,6 ; B) I=0,005 M CaCl₂, pH=7,6.

- *Sélectivité relative des ions Ca^{2+} et Zn^{2+} sur les minéraux argileux*

Forts de ces observations, nous avons souhaité comparer les coefficients de sélectivité $K_{2H/Zn}^{*i}$ obtenues en milieu sodique avec celle obtenues en milieu calcique. Nous avons donc acquis un deuxième jeu de coefficients de sélectivité $K_{2H/Zn}^{*i}$ à partir des données expérimentales d'adsorption de Zn(II) obtenues sur la montmorillonite de Wyoming saturée en Ca par Bradbury et Baeyens (1998) (voir figure III.10). La méthodologie suivie est identique à celle utilisée dans le paragraphe III.2.5.2.

A: pH 5,7



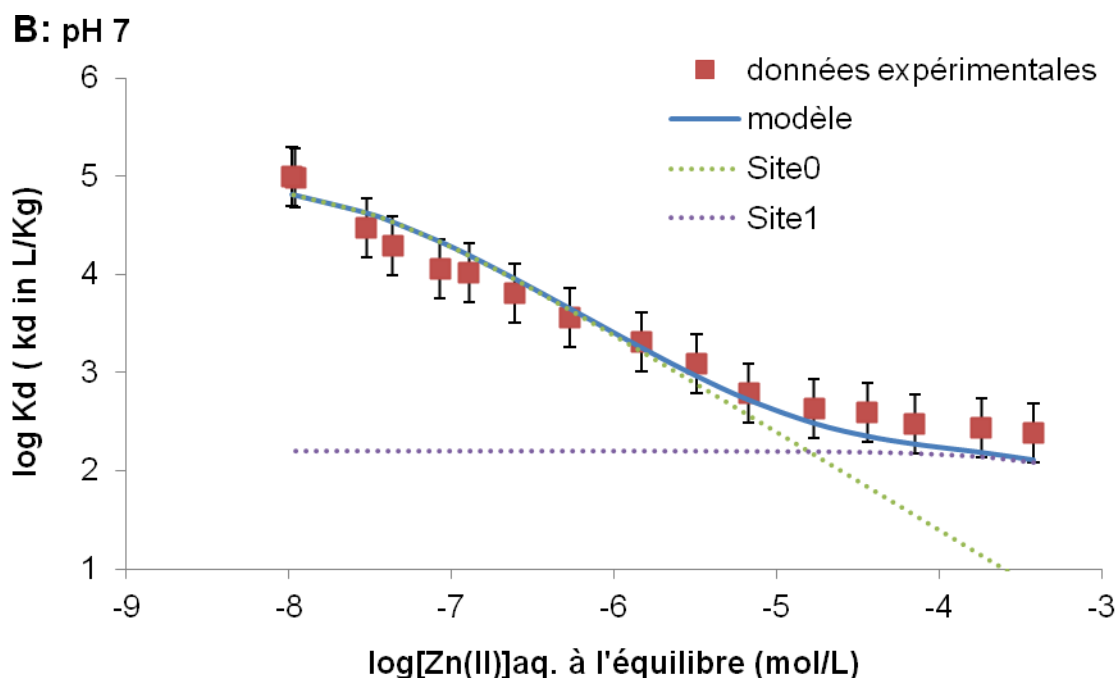


Figure III.10 : Comparaison des isothermes d'adsorption de Zn(II) sur la Ca-montmorillonite mesurées (symboles) et ajustées par le modèle des échangeurs d'ions (lignes) dans des conditions expérimentales différentes: A) pH=5,7, I=0,0033M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, rapport solide-solution=0,94 g/L ; B) pH=7.0, I=0,0033M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, rapport solide-solution=0,26 g/L. Les données expérimentales sont reportées de Bradbury et Baeyens (1999).

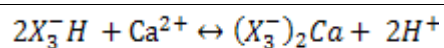
L'ajustement de l'isotherme nous a permis de déterminer un coefficient de sélectivité $K_{2H/Ca}^*$ pour le site 0, ainsi que les coefficients de sélectivité $K_{2H/Zn}^{*i}$ pour chacun des sites de la montmorillonite. Nous avons obtenu des coefficients de sélectivité $K_{2H/Zn}^{*i}$ légèrement différents en fonction du type de cation majeur avec laquelle la montmorillonite était saturée (voir Tableau III.4). Ceci est notamment vrai pour les sites 0 et 1. Des comportements similaires ont d'ailleurs été observés par Bradbury et Baeyens (1999). En effet, utilisant un modèle mixte associant un modèle de complexation de surface et un modèle d'échange d'ions pour interpréter l'adsorption de Zn(II) sur une montmorillonite, ces auteurs ont observé que les constantes des réactions de complexation de surface impliquant l'espèce Zn^{2+} pouvaient varier de 0,2 à 0,4 unités de logarithme selon que la montmorillonite était saturée en Ca ou en Na.

Ces différences observées sont particulièrement étonnantes. Il est connu que les propriétés physico-chimiques d'une montmorillonite calcique diffèrent par bien des points d'une montmorillonite sodique. En particulier, la teneur en eau d'une montmorillonite calcique impose de sécher le minéral à plus de 120°C sous vide pour accéder à la masse sèche. La plupart des expériences conduites dans la littérature

font mention d'un séchage à 100°C (sans vide) pouvant entraîner une erreur significative sur la masse sèche réelle. Cependant, ces incertitudes ne sauraient en aucun cas expliquer de telles différences observées sur les coefficients de sélectivité. Il faudrait plutôt envisager dans ce cas une modification de la réactivité chimique du matériau selon la nature du cation compensateur (changement des proportions des différents types de surface (basale vs interfoliaire) par exemple)).

Tableau III.4 : Coefficients de sélectivité de Zn^{2+} et de Ca^{2+} sur le site 0 obtenus par ajustement des données d'adsorption de Zn(II) sur la montmorillonite saturée en Ca, comparés aux coefficients de sélectivité de Zn^{2+} obtenus par ajustement des données d'adsorption de Zn(II) sur la montmorillonite saturée en Na.

Réactions d'échange d'ions	$\log K_{nH/M}^{*i}$ (25°C)	Commentaire
$2X_0^-H + Zn^{2+} \leftrightarrow (X_0^-)_2Zn + 2H^+$	-1,72	Obtenus par ajustement des données d'adsorption sur la Na-montmorillonite de Baeyens et Bradbury (1997); $\log K_{2H/Zn}^{*i}$ (kg/mol)
$2X_1^-H + Zn^{2+} \leftrightarrow (X_1^-)_2Zn + 2H^+$	-0,03	
$2X_2^-H + Zn^{2+} \leftrightarrow (X_2^-)_2Zn + 2H^+$	-4,70	
$2X_3^-H + Zn^{2+} \leftrightarrow (X_3^-)_2Zn + 2H^+$	-9,57	
$2X_0^-H + Zn^{2+} \leftrightarrow (X_0^-)_2Zn + 2H^+$	-2,52	Obtenus par ajustement des données d'adsorption sur Zn(II) sur la Ca-montmorillonite de Baeyens et Bradbury (1999); $\log K_{2H/Zn}^{*i}$ (kg/mol)
$2X_1^-H + Zn^{2+} \leftrightarrow (X_1^-)_2Zn + 2H^+$	1,46	
$2X_2^-H + Zn^{2+} \leftrightarrow (X_2^-)_2Zn + 2H^+$	-4,70	
$2X_3^-H + Zn^{2+} \leftrightarrow (X_3^-)_2Zn + 2H^+$	-9,57	
$2X_0^-H + Ca^{2+} \leftrightarrow (X_0^-)_2Ca + 2H^+$	-7,67	Obtenu par ajustement des données de Zn (II) sur la Ca-montmorillonite de Bradbury et Baeyens (1999) $\log K_{2H/Ca}^{*i}$ (kg/mol)
$2X_1^-H + Ca^{2+} \leftrightarrow (X_1^-)_2Ca + 2H^+$	1,02	Obtenus par ajustement de la courbe de titrage de Tournassat (2004); $\log K_{2H/Ca}^{*i}$ (kg/mol)
$2X_2^-H + Ca^{2+} \leftrightarrow (X_2^-)_2Ca + 2H^+$	1,36	

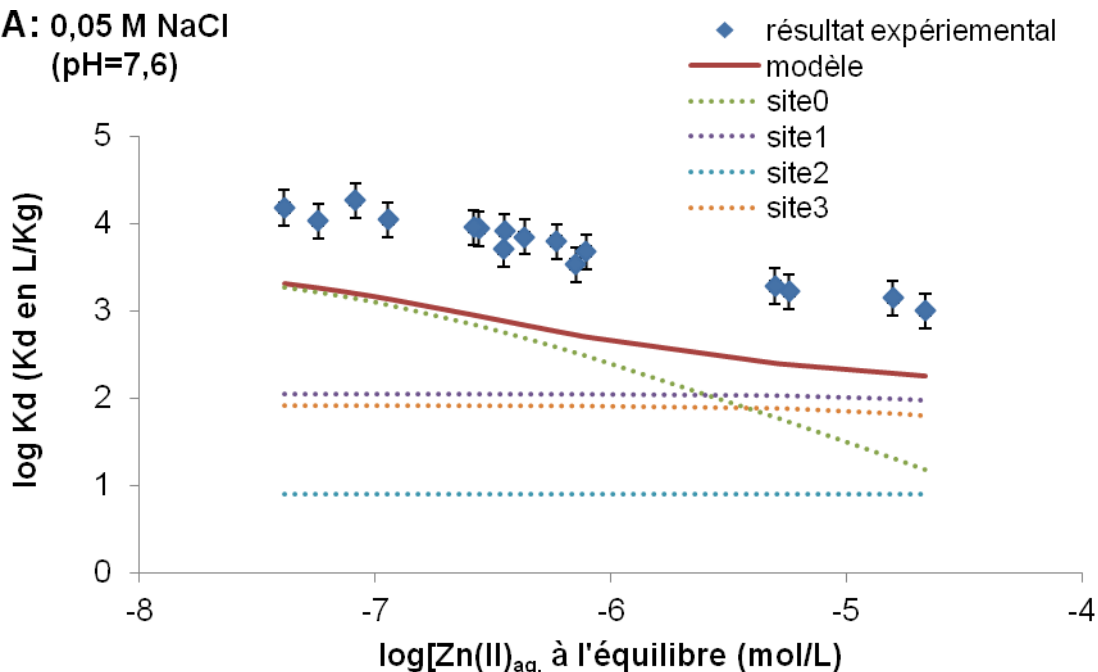


-4,24

Ces nouvelles valeurs de coefficients de sélectivité ont donc été testées sur les isothermes de Zn(II) obtenues en milieu sodique et calcique (voir figure III.11). Avec ces nouveaux coefficients de sélectivité, le modèle sous-estime toujours de manière significative les K_d qui sont mesurées pour les deux séries (voir Figure III.11).

Par conséquent quel que soit le jeu de données $K_{2H/Zn}^{si}$ considéré pour la smectite, cette phase ne saurait à elle seule expliquer la réactivité du sol vis-à-vis de Zn(II). L'hypothèse donc d'une phase supplémentaire testée ci dessus, telle que l'illite, peut donc être privilégiée.

A: 0,05 M NaCl
(pH=7,6)



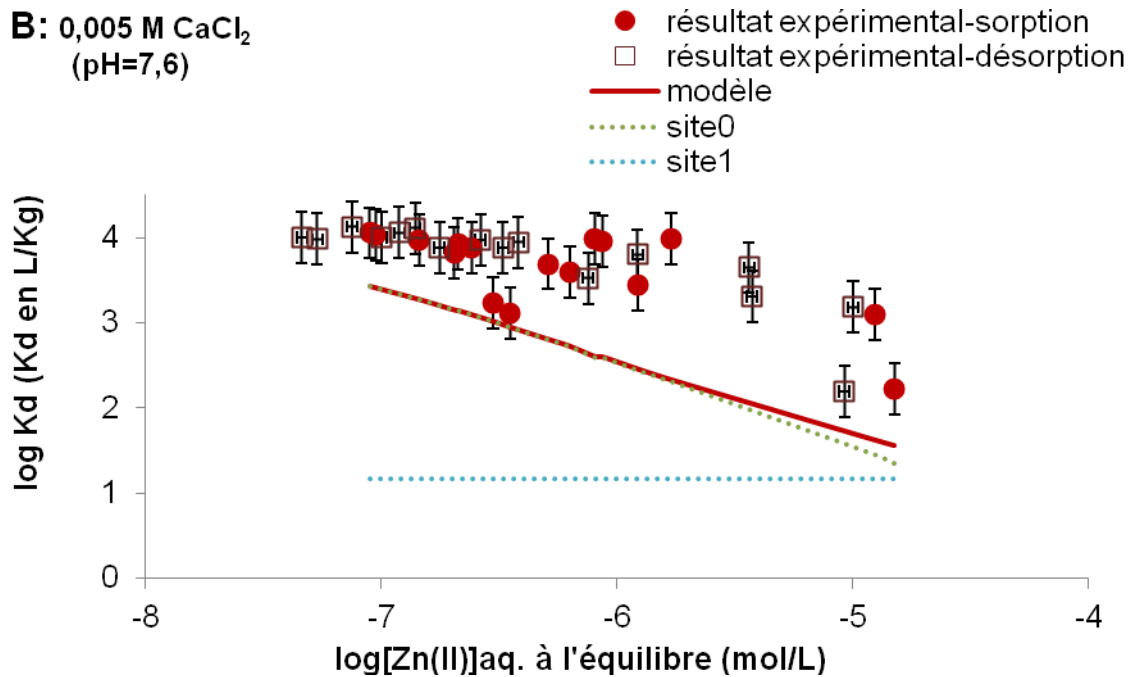


Figure III.11 : Essai d'ajustement des isothermes d'adsorption de Zn(II) sur le sol R-DBZ avec un nouveau jeu de coefficients de sélectivité $K_{2H/Zn}^{si}$ obtenu par ajustement les données d'adsorption Zn(II) sur la Ca-Montmorillonite (Baeyens et Bradbury, 1999), utilisant la théorie des échangeurs d'ions : A) en milieu sodique ($I=0,005$ M NaCl, pH=7,6) ; B) en milieu calcique ($I=0,005$ M CaCl₂, pH=7,6), la contribution des sites 2 et 3 est négligeable.

III.3.2 Résultats des expériences en colonne

La courbe de percée de l'expérience menée en milieu calcique est présentée dans la figure III.12. Dans l'expérience, l'injection de la solution contenant Zn(II) correspond à un créneau de 4 VP. On observe que les courbes de percées n'ont pas la forme d'un créneau (contrairement aux cations majeurs ; voir chapitre 2), mais plutôt une forme gaussienne non-symétrique. Cela montre que Zn(II) est d'avantage adsorbé par le sol que les majeurs. Ceci avait déjà été mis en évidence précédemment lors des expériences d'adsorption de Zn(II) en condition statique, pour lequel des K_d importants avaient été mesurés (entre 10^3 et 10^4 kg/L).

On constate également qu'une partie de Zn (30%) injecté n'est pas restitué en sortie de colonne. Puisque le temps de séjour dans la colonne est d'environ de 7 min, ce temps de contact relativement court ne permettrait peut être pas à toutes les réactions d'avoir lieu. Par conséquent, tout modèle basé sur la thermodynamique des équilibres chimiques, comme le notre, ne pourra pas interpréter, par définition, complètement cette courbe de restitution. Néanmoins, nous avons voulu tester les différents modèles reportés précédemment et interprétant nos données obtenues en

mode statique, afin de savoir si certains de ces modèles pouvaient reproduire certaines des caractéristiques de la courbe de percée expérimentale : temps de percée, temps du pic de sortie maximum, hauteur du pic principal, trainée de la courbe.

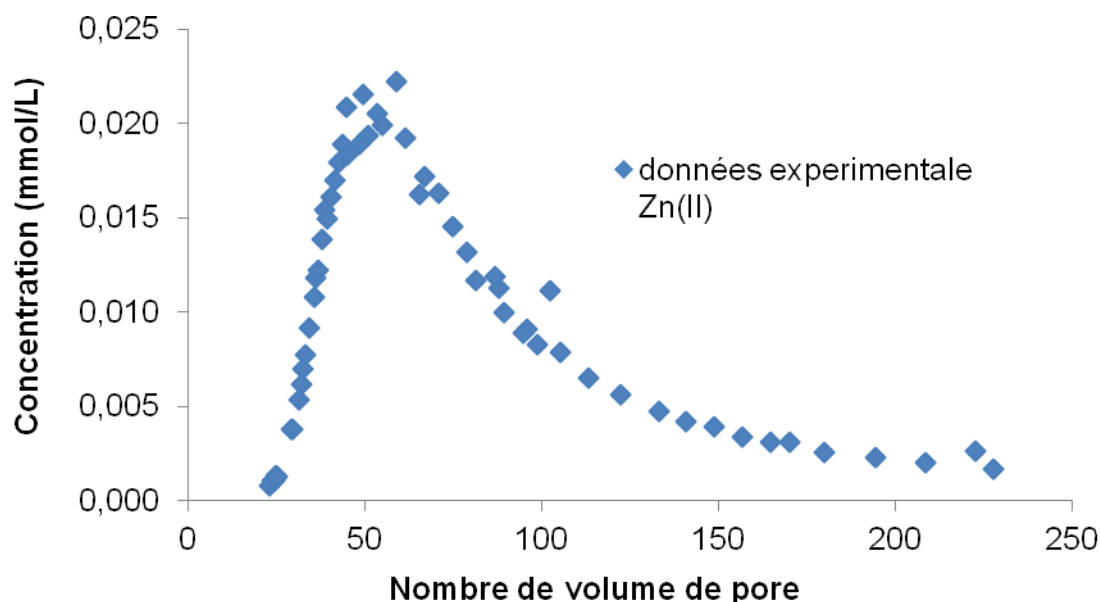


Figure III.12 : Courbe de percée de Zn(II) aqueux mesurée en sortie de l'expérience colonne menée avec le sol R-DBZ (fraction 250-315 μm) avec 5 mM CaCl_2 comme électrolyte

Une première simulation des courbes de percée a été réalisée avec le modèle de transport réactif considérant uniquement la montmorillonite comme phase minérale responsable de la rétention de Zn (II). Toutes les solutions utilisées dans les expériences de transport réactif sont préparées sans contrôle spécial du $\text{CO}_{2(g)}$. Dans les simulations, nous avons donc considéré que le système était ouvert à l'atmosphère, et les calculs ont donc été réalisés en considérant que les solutions percolantes étaient à l'équilibre avec la pression partielle de $\text{CO}_{2(g)}$ atmosphérique ($p\text{CO}_2=10^{-3,5}$ atm.). Nous avons également testé les deux jeux de coefficients de sélectivité $K_{2H/Zn}^{*i}$ obtenus respectivement en milieu Na et Ca. Les comparaisons entre les prédictions et les courbes de percées expérimentales sont présentées dans la figure III.13 ci-dessous :

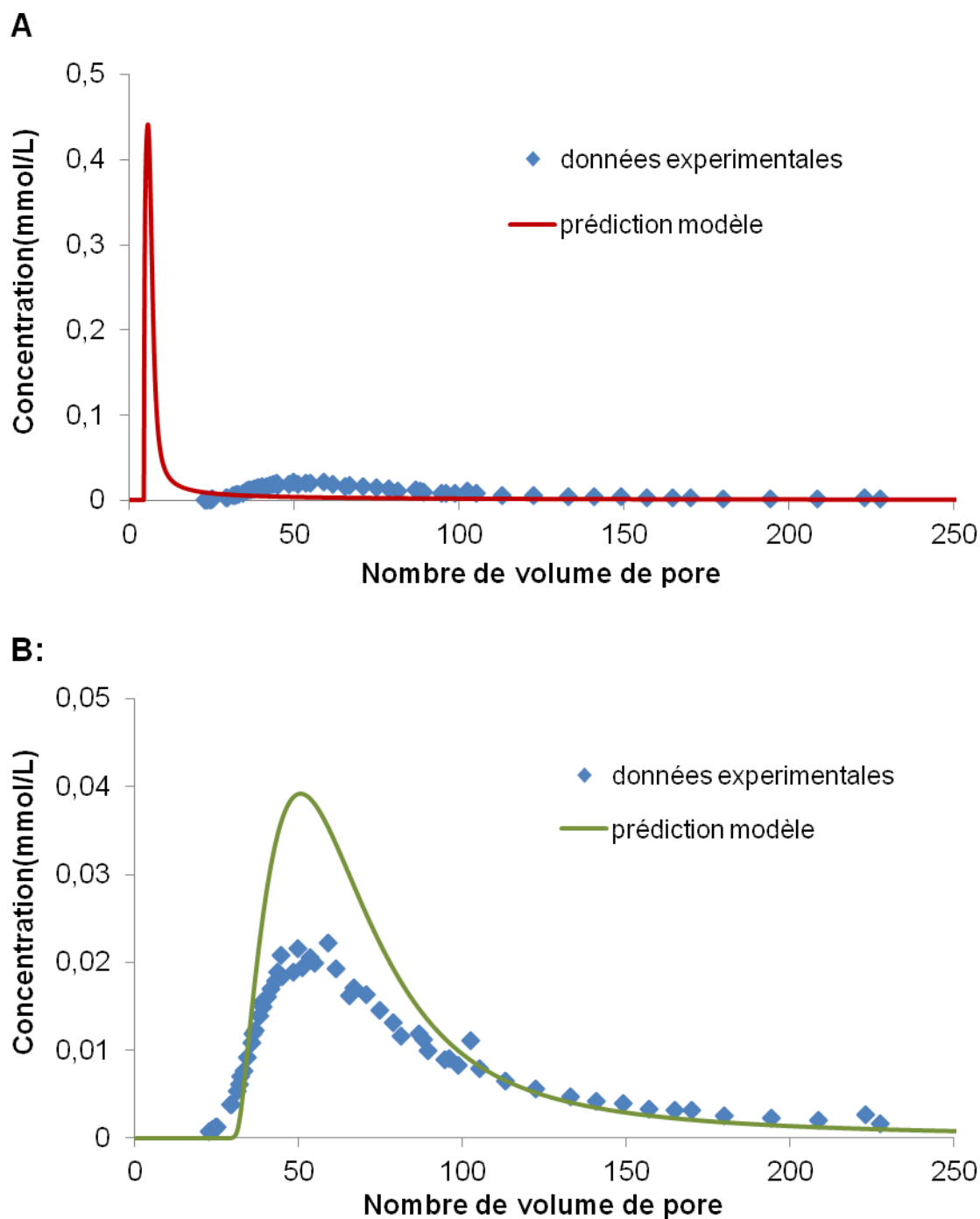


Figure III.13 : Courbes de percée du Zn(II) obtenue avec 0,005 M CaCl₂ comme électrolyte. Comparaison entre données expérimentales et données prédites par le modèle d'adsorption basé uniquement sur la montmorillonite avec les coefficients de sélectivité $K_{2H/Zn}^{*i}$ obtenus respectivement par interprétation des données expérimentales de Baeyens and Bradbury en milieu Na (A) et en milieu Ca (B).

Dans le cas A où les coefficients de sélectivité $K_{2H/Zn}^{*i}$ sont issus de la montmorillonite saturée Na, le modèle prédit que la concentration de Zn(II) aqueux mesurée en sortie de colonne est significative à partir de 3 VP, que la concentration maximale mesurée est d'environ 0,44 mM vers 6 VP, et que la concentration décroît ensuite rapidement pour des VP supérieures. A l'inverse, les données expérimentales montrent que les concentrations mesurées ne sont significatives qu'à partir de 21 VP, que la valeur maximale mesurée est d'environ 0,021 mM à 51 VP et que les concentrations diminuent très lentement jusqu'à 0 pour des VP supérieures à 51 VP. Ainsi, le modèle prédit une adsorption de Zn(II) moins importante que celle mesurée dans l'expérience. Ce comportement est en accord avec les résultats obtenus en régime statique (données batch) pour lesquels les K_d mesurés étaient systématiquement supérieurs aux valeurs prédites par notre modèle, basé uniquement sur la réactivité de la composante smectitique du sol. Rappelons que cette conclusion avait été reportée quelque soit la manière dont les coefficients $K_{2H/Zn}^{*i}$ de la montmorillonite avaient été obtenues (par ajustement de données expérimentales obtenues avec une montmorillonite saturée Na ou Ca).

Dans le cas B où les coefficients de sélectivité $K_{2H/Zn}^{*i}$ sont issus de la montmorillonite saturée Ca, le modèle prédit que la courbe de percée de Zn commence vers 30 VP, légèrement retardé par rapport à la courbe de percée mesurée (21 VP). La concentration de Zn atteint un pic de 0,0039 mmol/L vers 50 VP, puis décroît plus lentement que ne le prévoit le modèle initial (A). Même si l'accord n'est encore pas complètement satisfaisant, il apparaît évident que le modèle basé sur le traitement de données obtenues avec une Ca-montmorillonite est plus performant à décrire les données expérimentales que le modèle initial. Ce modèle indique que Zn(II) est adsorbé principalement sur le site 0 et le site 1, avec une répartition 29 et 71 % respectivement. Cependant, un simple calcul des aires de courbes de percée nous montre qu'une fraction du zinc injectée reste retenue dans la colonne (environ 30%) au moins jusqu'à 230 NVP. Des données expérimentales supplémentaires à des NVP au moins supérieurs à 250 auraient été nécessaires pour faire ce bilan de masse.

- *Approche mélange illite-montmorillonite*

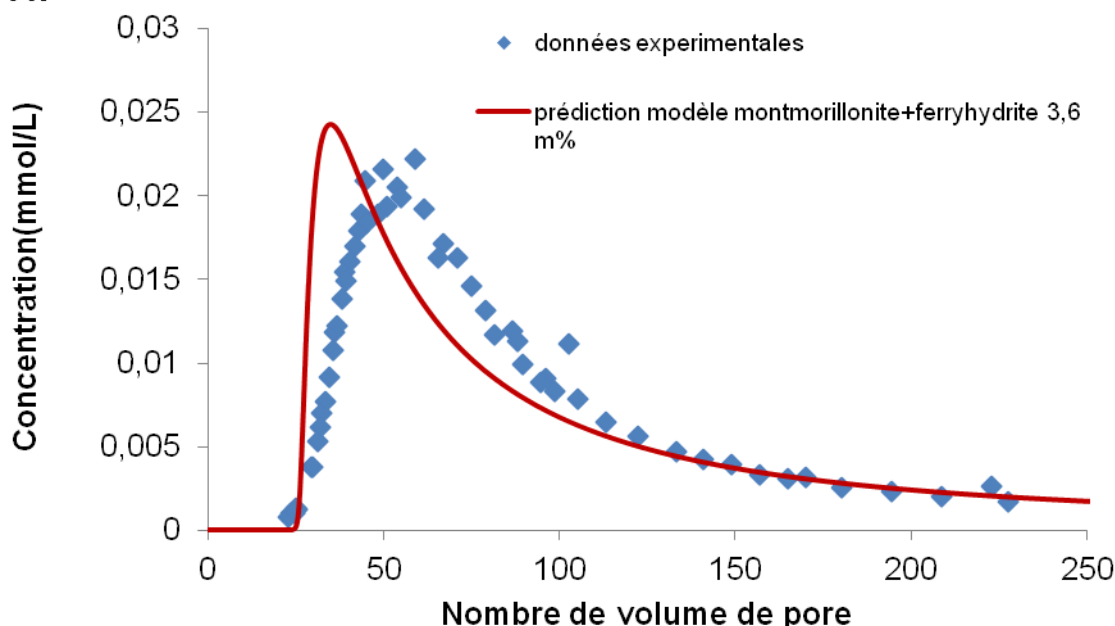
Nous avons vu précédemment que l'utilisation d'un assemblage minérale illite-montmorillonite à 50%-50% permet de mieux reproduire les données d'adsorption en conditions statiques que le modèle initial basé uniquement sur la montmorillonite. Par conséquent, nous avons essayé de tester la performance du modèle modifié basé sur un mélange de phases minérales dans les conditions dynamiques. Lors du couplage avec le modèle dynamique, nous n'avons pas obtenu de courbe de percée théorique adéquate, quel que soit le jeu de coefficients de sélectivité $K_{2H/Zn}^{*i}$ utilisé.

Dans les deux cas, le zinc semble anormalement retenu sur la colonne et il faut attendre plus de 600 VP pour obtenir une concentration de Zn(II) significative.

- *Approche mélange ferrihydrite-montmorillonite*

Nous avons vu précédemment que l'utilisation d'un assemblage minéral ferrihydrite-montmorillonite permettait l'interprétation des isothermes d'adsorption de Zn(II) en condition statique, surtout avec une quantité supposée de 1,8 m% de ferrihydrite. Ainsi nous avons testé la performance de ce modèle en conditions dynamiques. Nous avons réalisé les premiers essais avec une quantité de ferrihydrite de 3,6 m%, valeur qui correspond à une limite théorique maximale. Les comparaisons des courbes de percée modélisées avec la courbe de percée mesurée sont présentées dans la figure III. 14.

A:



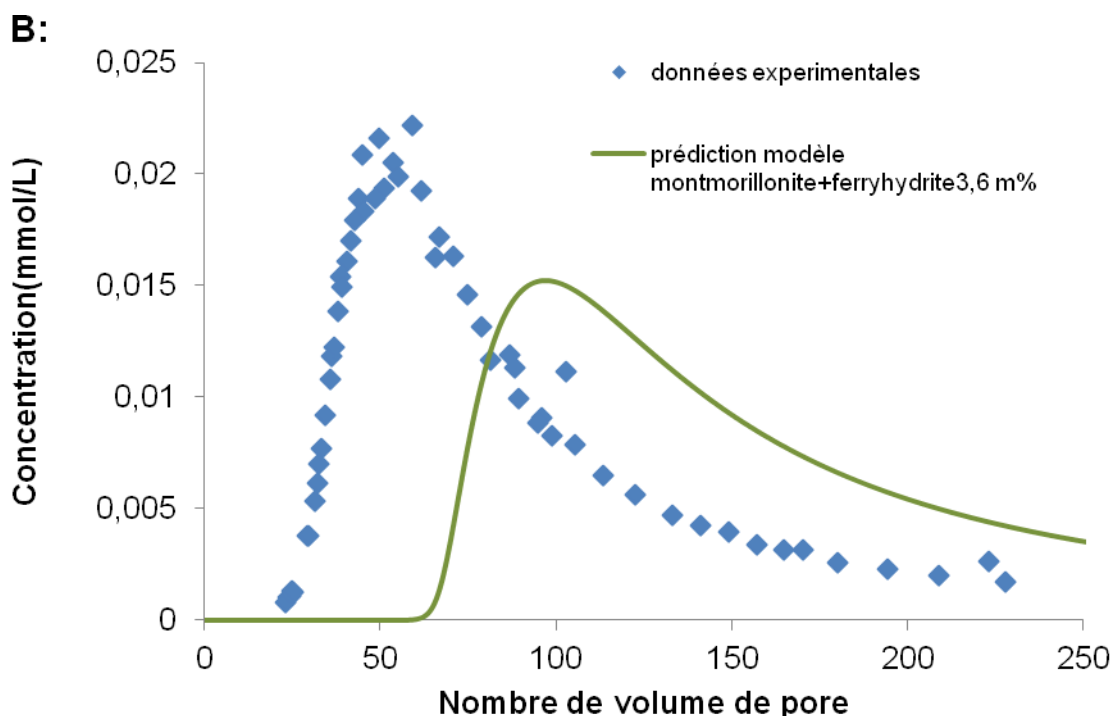


Figure III.14 : Courbes de percée du Zn(II) obtenue avec 0,005 M CaCl_2 comme électrolyte. Comparaison entre données expérimentales et données prédites par le modèle d'adsorption basé sur une assemblage de la ferryhydrite 3,6m% et de la montmorillonite avec les coefficients de sélectivité $K_{2H/Zn}^{si}$ obtenus respectivement par interprétation des données expérimentales de Baeyens and Bradbury en milieu Na (A) et en milieu Ca (B).

La prise en compte de la ferryhydrite dans le modèle retarde davantage la courbe de percée qui est prédite par rapport à celle calculée par la seule contribution de la montmorillonite. Cela est en accord avec les résultats obtenus en condition statique. Cependant, nous avons montré que les isothermes de rétention de Zn(II) étaient mieux reproduites en considérant seulement une contribution de 1,8 m% de ferryhydrite avec les 14% de montmorillonite. Nous avons donc réalisé une deuxième modélisation en considérant 1,8 m% de ferryhydrite dans l'assemblage de minéraux (voir figure III.15). On constate que dans cette configuration, le modèle peut reproduire grossièrement la courbe de percée expérimentale avec les coefficients de sélectivité $K_{2H/Zn}^{si}$ pour la montmorillonite en milieu calcique, tandis qu'avec les coefficients de sélectivité $K_{2H/Zn}^{si}$ pour la montmorillonite en milieu sodique, le modèle prévoit toujours une rétention de Zn(II) moins importante que celle mesurée expérimentalement.

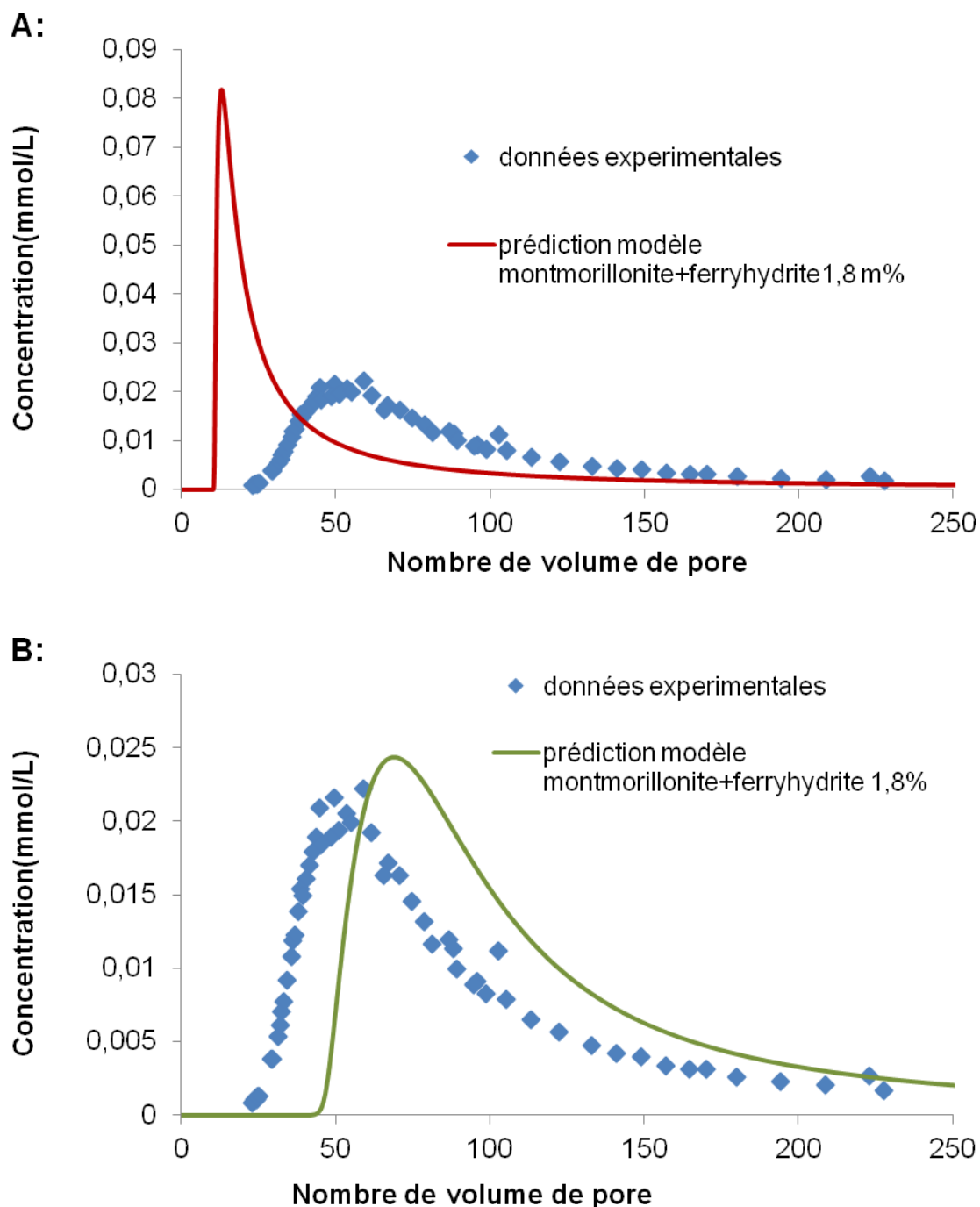


Figure III.15 : Courbes de percée de Zn(II) obtenue avec 0,005 M CaCl_2 comme électrolyte. Comparaison entre données expérimentales et données prédites par le modèle d'adsorption basé sur un assemblage de ferrihydrite 1,8 m% et de montmorillonite avec les coefficients de sélectivité $K_{2H/Zn}^{si}$ obtenus respectivement par interprétation des données expérimentales de Baeyens and Bradbury en milieu Na (A) et en milieu Ca (B).

En conclusion, dans l'expérience de transport de Zn(II) en colonne, une partie de Zn (30%) injecté n'est pas restitué. Puisque le temps de séjour dans la colonne est d'environ de 7 min, ce temps de contact relativement court ne permettrait pas à toutes les réactions d'échange d'avoir lieu. En revanche, le temps de percolation de Zn (à partir d'environ 21 VP) pourrait être relativement bien prévu avec un modèle de rétention basé sur la seule réactivité de la phase argileuse dominante (montmorillonite) à condition d'utiliser les coefficients de sélectivité du zinc obtenus également en milieu calcique. Néanmoins, ce modèle avec une Ca-montmorillonite comme unique phase réactive indique une affinité moins importante que ne le montre la courbe de percée expérimentale dont le pic de concentration de Zn(II) est à la moitié de la valeur prédite par le modèle. Cette différence entre le résultat expérimental et la prédiction par le modèle, d'ailleurs observée également en condition statique, conduit à l'interrogation sur le bien fondé de faire appel à une autre phase absorbante comme évoqué dans le cas des expériences en mode statique (batch). Un assemblage illite-montmorillonite échoue à expliquer ce décalage. Par contre, la prise en compte de la contribution des oxydes de fer vis-à-vis de la rétention de Zn(II), par un modèle basé sur 1,8 m% ferrihydrite en plus de la Ca-montmorillonite, pourrait interpréter les résultats en batch et en colonne.

De plus, pour s'assurer de la capacité de notre modèle utilisant les coefficients de sélectivité obtenus en milieu sodique ou calcique, nous avons essayé de prédire des résultats expérimentaux reportés dans la littérature.

III.3.3 Capacité du modèle à prédire des données expérimentales reportées dans la littérature et conclusions

Suivant la même approche que celle utilisée dans le chapitre II, nous avons évalué la capacité de notre modèle à prédire des courbes de percées reportées dans la littérature pour la percolation de Zn(II) dans des sols, et ce pour différentes conditions physico-chimiques.

Avec la même méthodologie que celle présentée en III.2.5, nous avons élaboré les modèles de transport réactifs pour interpréter les courbes de percées expérimentales obtenues par Voegelin et al. (2001). Les expériences de transport réactif de Zn(II) réalisées par ces auteurs ont été obtenues avec un horizon B d'un sol acide, en milieu calcique, et les solutions de Zn(II) ont été injectées avec une quantité très faible de Cd(II) (concentration molaire égale à 1/100 de celle de Zn(II)). Comme Voegelin et al.. Les comparaisons entre les courbes de percée expérimentales et prédites sont présentées dans les figures III.16 et III.17.

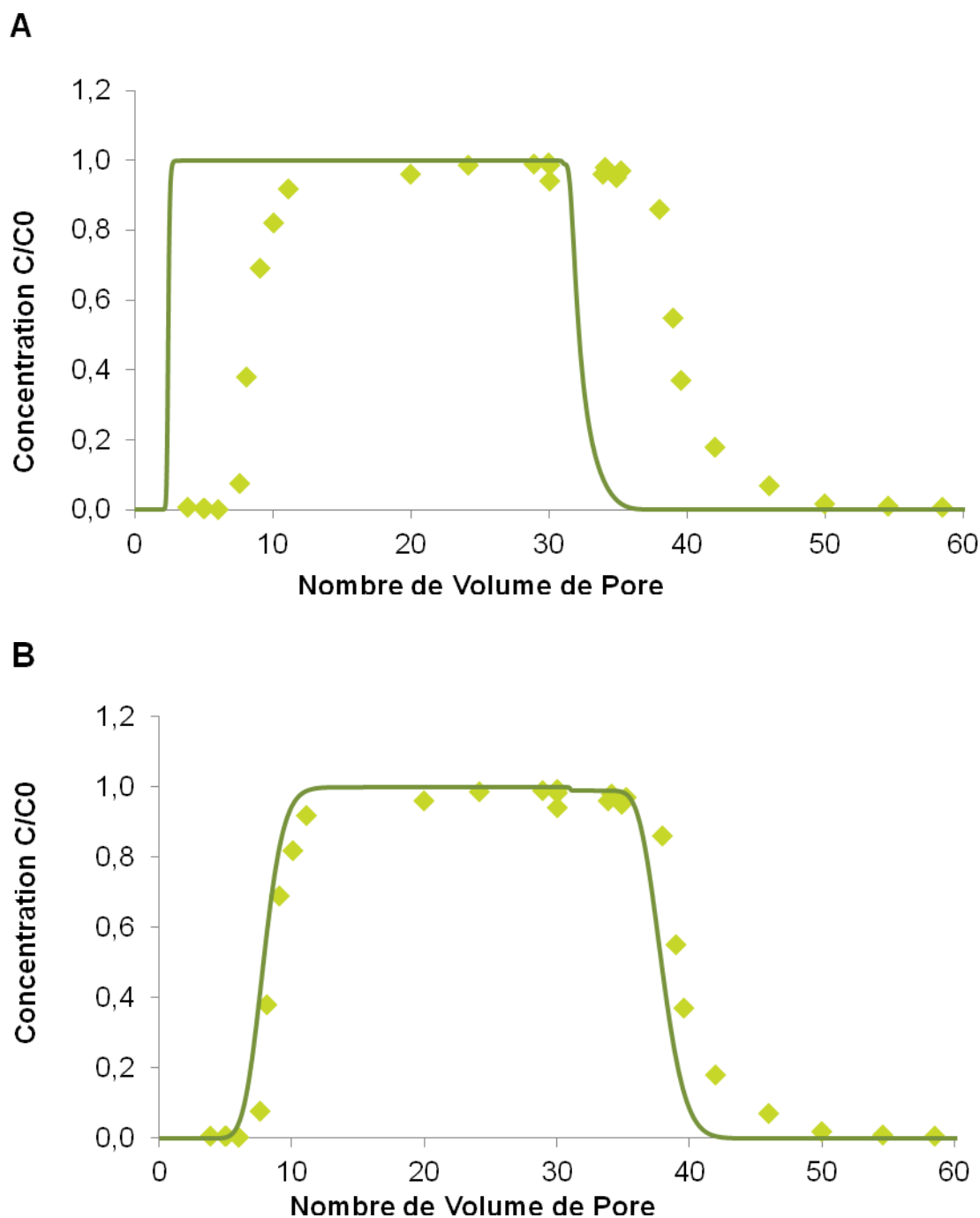


Figure III.16 : Comparaison des courbes de percées expérimentales du Zn(II) reportées par Voegelin et al. (2001, correspondant à l'expérience n°4 ; milieu CaCl_2 : 10,1 mM) et celles prédites par le modèle basé sur une montmorillonite intégré dans un code de transport 1D. Simulations réalisées avec deux jeux de coefficients de sélectivité obtenus par ajustement des isothermes d'adsorption de Zn(II) sur A) Na-Montmorillonite; B) Ca-montmorillonite (voir tableau III.4).

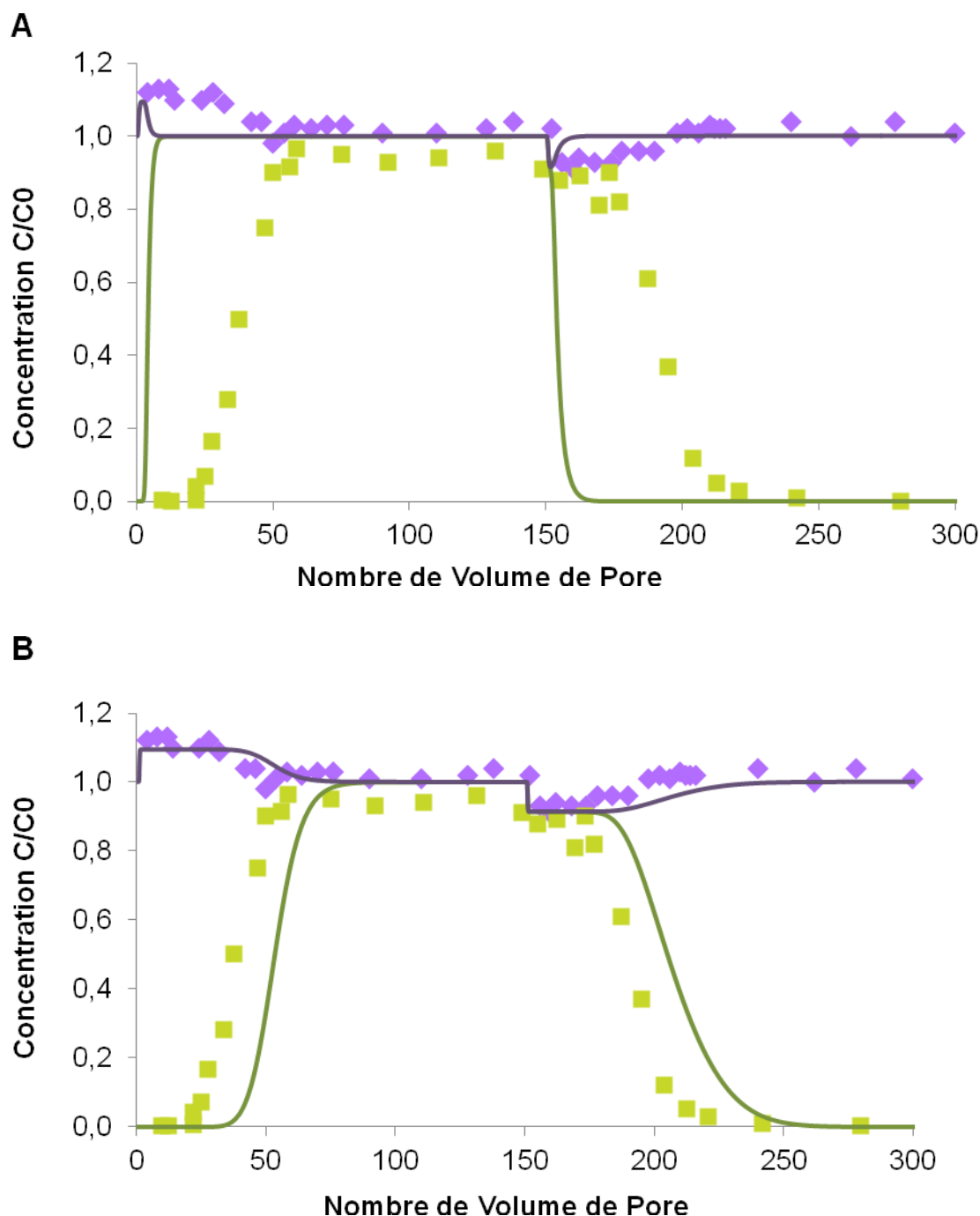


Figure III.17 : Comparaison des courbes de percées expérimentales de Zn(II) (symboles carrés) et Ca(II) (symboles losanges) reportées par Voegelin et al. (2001, correspondant à l'expérience 5 ; milieu CaCl_2 : 1,01 mM) et celles prédites par le modèle basé sur une montmorillonite intégré dans un code de transport 1D. Simulations réalisées avec deux jeux de coefficients de sélectivité obtenus par ajustement des isothermes d'adsorption de Zn(II) sur A) la Na-Montmorillonite; B) Ca-montmorillonite (voir tableau III.4).

Les deux jeux de coefficients de sélectivité obtenus par ajustement des isothermes d'adsorption de Zn(II) sur la montmorillonite de Wyoming (voir tableau III.4) ont été utilisés. On observe qu'avec le jeu de coefficients de sélectivité obtenu avec la Ca-Montmorillonite, le modèle est capable de prédire de manière plus ou moins approximative les courbes de percée expérimentales, alors qu'avec ceux obtenus avec la Na-Montmorillonite, le modèle n'est pas capable de prédire les résultats expérimentaux. Ceci est en accord avec l'observation présentée en III.3.2 sur notre expérience de transport réactif de Zn(II) (voir figure III.11).

De la comparaison des différentes expériences de rétention de Zn(II) en conditions dynamiques sur colonne menées par Voegelin (2001) avec celles de cette étude, il apparaît que le jeu de données sélectionné (Tableau III-3 modifié des constantes Zn obtenues sur Ca-montmorillonite dans tableau III-4) permet de prédire avec une assez bonne confiance l'adsorption de Zn(II) en présence de Ca^{2+} comme cation compétiteur, pour des forces ioniques variables (de 0,005 à 0,01 mol/L) et des pH compris entre 4,1 et 5,8.

Conclusion Générale

Nous avons démontré que le modèle d'adsorption multi-sites, basé sur la théorie des échangeurs d'ions, est capable de prédire de manière satisfaisante les résultats expérimentaux, obtenus dans cette étude et dans la littérature, concernant le transport de cations majeurs dans des colonnes remplies d'horizons Bt de sol. Comme indiqué par le formalisme du modèle, le proton participe activement aux réactions d'adsorption, et ce même à des pH proches de la neutralité. Il en résulte une variation de pH mesurée au cours de l'expérience, qui est également bien prédite par le modèle. Notons de plus que ce modèle permet en plus d'intégrer les équilibres calco-carboniques (système $\text{H}_2\text{O}/\text{calcite}/\text{CO}_{2(g)}$) inhérents à de nombreux systèmes naturels. Par conséquent, ces résultats nous laissent à penser que notre modèle peut être utilisé avec une bonne confiance pour prédire le transport réactif de Na^+ et Ca^{2+} dans des systèmes complexes riches en minéraux argileux et dans une large gamme de conditions physico-chimiques.

L'interprétation des données d'adsorption de Zn(II) en conditions dynamiques et statiques à des échelles de concentrations modérées ($\sim 10^{-4}$ mol/L avant adsorption) a en revanche été plus compliquée. Pour l'étude menée en conditions statiques, nous montrons que contrairement à l'étude menée avec des cations majeurs, il est difficile de considérer que les propriétés d'adsorption du système complexe pour Zn(II) ne sont dus qu'à celles de la seule phase smectitique basse charge (type montmorillonite du Wyoming) présente dans le mélange. Ceci est montré aussi bien quand Zn(II) est en compétition avec les ions Ca^{2+} que Na^+ . En effet, l'interprétation des isothermes d'adsorption de Zn(II) sur un horizon Bt d'un sol en conditions statiques a nécessité de prendre en compte la contribution d'une phase d'oxyde de fer, en plus de celle de la smectite. Notons néanmoins que Zn^{2+} présente une affinité apparente plus élevée pour l'oxyde de fer que la montmorillonite en condition de pH neutre à basique. Dans l'étude de transport réactif de Zn(II) , comme le pH est plutôt acide, la contribution des oxydes de fer à la rétention de Zn(II) est significativement diminuée. Contrairement à ce qui a été observé lors des expériences en batch, la courbe de percée pourrait être prédite par un modèle basé uniquement sur la montmorillonite du Wyoming, sans faire intervenir une possible contribution de l'oxyde de fer. Néanmoins, la totalité de Zn(II) injecté dans la colonne n'a pas été restitué, puisque seulement 70% de Zn(II) est récupéré à la sortie de colonne jusqu'à 250 VP. Cette incohérence apparente laisse supposer que certaines réactions impliquant l'adsorption de Zn(II) sur les minéraux du sol présentent des cinétiques plus lentes et nécessitent donc un temps d'interaction avec le solide plus long.

Par ailleurs, nous montrons qu'il est nécessaire d'utiliser des jeux différents de coefficients de sélectivité $K_{2H/Zn}^{si}$ pour interpréter des isothermes d'adsorption (batch) de Zn(II) sur une montmorillonite du Wyoming suivant que cette smectite est saturée Na ou Ca. De manière générale, on s'attend à ce que l'affinité de Zn^{2+} pour des

minéraux argileux soit plus importante que celle de Ca^{2+} . Dans ce cadre, seul le jeu de données obtenus avec la montmorillonite Ca nous a permis de retrouver cette sélectivité attendue. Cet écart entre les deux jeux de coefficients de sélectivité n'est toujours pas compris à ce jour, et laisserait supposer que la nature du cation compensateur d'un minéral argileux pourrait influencer sur la description thermodynamique des réactions d'adsorption opérant à ces surfaces. Nous montrons que seul le jeu de données issues de la Ca-montmorillonite est capable de reproduire plus ou moins les données expérimentales en colonne obtenues dans cette étude et la littérature.

Pour conclure, nous disposons aujourd'hui d'un modèle d'adsorption qui permet de traiter des assemblages complexes en assimilant la réactivité d'un sol aux propriétés d'échangeurs d'ions d'une ou plusieurs phases présentes (ici principalement la montmorillonite). Ce modèle permet de prendre en compte de façon explicite la variabilité chimique des milieux étudiés et en particulier le pH. Dans le cas des cations majeurs, ce modèle est capable de prédire avec une bonne confiance le transport de ces cations sur une colonne de sol. Dans le cas de métaux trace, notre propos doit être nuancé. Notre connaissance de la réactivité chimique des minéraux argileux vis-à-vis de métaux tels que Zn(II) est encore insuffisante et demande à être approfondie.

Dans un premier temps, il serait préférable de poursuivre l'étude pour clarifier la contribution de l'oxyde de fer dans la rétention de Zn(II) . Des expériences de transport de Zn(II) à pH plus basique ou des expériences d'adsorption de Zn(II) en régime statique à des pH plus acides que ceux utilisés dans cette étude devraient être réalisées.

Puis, comme évoqué précédemment, des processus impliquant une cinétique lente pourraient ne pas être complètement réalisés dans l'expérience en colonne, comme l'indique la non-restitution de la totalité de Zn(II) injecté. Des expériences de transport réactif avec des mélangeurs en cascade ou des colonnes avec un flux arrêté permettraient d'étudier ces processus lents par rapport aux temps de résidence imposés dans les colonnes.

Il importe en effet de poursuivre les études visant à l'acquisition des propriétés de rétention des minéraux argileux vis-à-vis des métaux. Des études en cours portant sur la rétention de Zn(II) sur l'illite devraient permettre de préciser prochainement les coefficients de sélectivité $K_{2H/Zn}^{*i}$. De plus, de manière générale, nous ne disposons que de peu de données relatives au comportement de Ca^{2+} . En particulier dans le cas des sites de forte affinité et de faible capacité, des expériences dédiées doivent être mises en œuvre afin de disposer des coefficients de sélectivité des cations pouvant entrer en compétition sur ces sites très sélectifs.

Conclusion Générale

De même, nous avons relevé que les coefficients de sélectivité $K_{2H/Zn}^{*i}$ étaient différents selon qu'ils sont déterminés sur une montmorillonite saturée calcique ou sodique. Leur détermination n'est pas indépendante des constantes de sélectivité acquises par ailleurs sur les cations compétiteurs (Na ou Ca). Il importe donc d'acquérir un nouveau jeu de données sur le même matériau en vérifiant la cohérence des différents jeux de coefficients de sélectivité, ce qui somme toute est commun à toute démarche d'acquisition des constantes thermodynamiques. Néanmoins, lors des expérimentations en colonne, nous n'avons pas pu vérifier expérimentalement le jeu de données (coefficients de sélectivité $K_{H/Na}^{*i}$ et $K_{2H/Zn}^{*i}$) acquises en milieu sodique. Cette prochaine étape permettrait de progresser dans la compréhension des réactions d'échange sur une montmorillonite selon la nature du cation compensateur.

Enfin, le modèle pourra être testé sur d'autres éléments dont on dispose déjà d'une base de données (Cs^+ , Sr^{2+} , U (VI)), en élargissant encore le domaine d'application et en explorant en particulier le domaine des pH alcalins. Afin de répondre aux situations environnementales où les carbonates sont présents, des sols ou sédiments contenant des minéraux carbonatés pourront être également étudiés. Enfin, on pourra également étudier, lors des études de transport en colonne, l'effet de la complexation sur les réactions d'échange d'ions en ajoutant des complexants à la solution de percolation.

Références Bibliographiques

Alloway, B.J. (1995). *Heavy Metals in Soils*. Chapman & Hall, London

André C. (1997). *Transport de Np(V) en milieu poreux argileux : étude du couplage entre la chimie en solution, la sorption et l'écoulement*. Thèse INPL, Nancy

Appelo C.A.J., Hendriks J.A., Van Veldhuizen M. (1993). Flushing factors and a sharp front solution for solute transport with multicomponent ion exchange. *Journal of Hydrology*, **146**, 89-113.

Appelo C.A.J., Vinsot A., Mettler S., Wechner S. (2008). Obtaining the porewater composition of a clay rock by modeling the in- and out-diffusion of anions and cations from an in-situ experiment. *Journal of Contaminant Hydrology*, **101**, 67-76.

Audry S., Schäfer J., Blanc G., Jouanneau J.-M. (2004). Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution*, **132**, 413-426.

Baeyens B., Bradbury M. (1997). A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part I. Titration and sorption measurements. *Journal of Contaminant Hydrology*, **27**, 199-222.

Bear J., Verruijt A. (1987). *Modeling groundwater flow and pollution (Theory and application of transport in porous media)*. D.Reidel, Dordrecht

Beek J., Bolt G.H., Bruggenwert M.G.M., Haan F.A.M., Harmsen K., Kamphorst A., Van Riemsdijk W.H., Brinkman R., Cleary R.W., Van Genuchten M.T., Cremers A., Maes A. (1979). B. Physico-Chemical Models, 141-203 in *Soil Chemistry*, eds Bolt G.H. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam

Bijeljic B., Muggeridge A.H., Blunt M.J. (2004). Pore-scale modeling of longitudinal dispersion. *Water Resources Research*, **40**, W11501

Bleam W.F. (2012). *Soil and Environmental Chemistry*. Academic Press, Waltham

Bohn H. L., McNeal B.L., O'Connor G.A. (2001). *Soil Chemistry*, John Wiley and Sons, New York.

Bohn H.L., Myer R.A., O'Connor G.A. (2002). *Soil Chemistry*. John Wiley and Sons, New York

Bolt G.H., De Boodt M.F., Hayes H.B., McBride M.B. (1991). *Interactions at the Soil Colloid – Soil Solution Interface*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

Bonten L., Groenenberg J., Weng L., Vanriemsdijk W. (2008). Use of speciation and complexation models to estimate heavy metal sorption in soils. *Geoderma*, **146**, 303-310.

- Bradbury M.H., Baeyens B. (1997). A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Namontmorillonite. Part II: modeling. *Journal of Contaminant Hydrology*, **27**, 223-248
- Bradbury M.H., Baeyens B. (1999). Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 325-336.
- Bradbury M.H., Baeyens B. (2005). Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 875-892.
- Brouwer E., Baeyens B., Maes A., Cremers A. (1983). Cesium and rubidium ion equilibria in illite clay. *The Journal of Physical Chemistry*, **87**, 1213-1219.
- Butt H. J., Graf K., Kappl M. (2003). *Physics and chemistry of interfaces*. John Wiley and Sons, New York.
- Carlyle H. F., Tellam J.H., Parker K. E. (2004). The use of laboratory-determined ion exchange parameters in the predictive modeling of field-scale major cation migration in groundwater over a 40-year period. *Journal of Contaminant Hydrology*, **68**, 55-81.
- Černík M., Barmettler K., Grolimund D., Rohr W., Borkovec M., Sticher H. (1994). Cation transport in natural porous media on laboratory scale : multicomponent effects. *Journal of Comtamniant Hydrology*, **16**, 319-337
- Clever H.L., Derrick M.E., Johnson S.A. (1992). The solubility of some sparingly soluble salts of Zinc and Cadmium in water and in aqueous electrolyte solutions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **21**, 940-1104
- Cremers A., Elsen A., De Preter P., Maes A. (1988). Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils. *Nature*, **335**, 247-249.
- Darcy H. (1856). *Les Fontaines Publiques De La Ville De Dijon*. Dalmont, Paris
- Davies, C. W. (1962). *Ion Association*. Butterworths, Washington DC
- Davis J.A., Conston J.A., Kent D.B., Fuller C.C. (1998). Application of the Surface Complexation Concept to Complex Mineral Assemblages. *Enivronmental Science and Technology*, **32**, 2820-2828
- Davis J.A., Fuller C.C., Cook A.D. (1987). A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: adsorption of Cd^{2+} and subsequent solid solution formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 1477-1490.
- Davis J.A., James R.O., Leckie J.O. (1978). Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*, **63**, 48-99

Davis J.A., Kent D.B. (1990). Surface exomplexation modeling in aqueous geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **23**, 177-260

Davis J.A., Leckie J.O. (1978). Surface ionization and complexation at the oxide/water interface.II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **67**, 90-107.

Davis J.A., Meece D.E., Kohler M., Curtis G.P. (2004). Approaches to surface complexation modeling of Uranium (VI) adsorption on aquifer sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 3621-3641.

Davis L.E. (1950). Ionic exchange and statistical thermodynamics I. Equilibria in simple exchange systems. *Journal of Colloid Science*, **5**, pp 71-79.

De Koning, A., Comans R.N.J. (2004). Reversibility of radiocaesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, 2615-2823.

De Marsily, G. (1986). Quantitative Hydrogeology: Groundwater Hydrology for Engineers. Academic Press, London

Delgado J.M.P.Q. (2007). Longitudinal and transverse dispersion in porous media. *Chemical Engineering Research and Design*, **85**, 1245–1252.

Dickey J. H. (2000) - Selected topics related to occupational exposures Part VII. Air pollution: Overview of sources and health effects. *Disease-a-Month*, **46**, 566-589.

Duchaufour Ph. (1983). *Pédologie: 1. Pédogenèse et classification*. Masson, Paris

El Aamrani F.Z., Duro L., De Pablo J., Bruno J. (2002). Experimental study and modeling of the sorption of uranium (VI) onto olivine-rock. *Applied Geochemistry*, **17**, 399-408.

Erbil H.Y. (2006). *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*. Blackwell Publishing, Oxford

Everett D.H. (1972). Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, **31**, 577-638

Eymar R., Gallouët T., Herbin R. (2000). The finite volume method, 715-1022 in: *Handbook for Numerical Analysis*. eds Ciarlet P.J. and Lions J.L. North-Holland, Amsterdam

Fauré M.-H. (1994). *Migration de particules et de solutés en milieux poreux: modélisation du transport simultané de particules argileuses et de radionucléides sous l'effet d'un gradient de salinité*. Thèse INPL, Nancy

Fernandes M.M., Baeyens B., Beaucaire C. (2012). Radionuclide retention at mineral-water interfaces in the natural environment, 261-301 in *Radionuclide*

behavior in the natural environment: science, implications and lessons for the nuclear industry. eds Poinssot Ch., Geckeis H., Woodhead Publishing, Cambridge

Fesch C., Lehmann P., Haderlein S.B., Hinz C., Schwarzenbach R. P., Flühler H. (1998). Effect of water content on solute transport in a porous medium containing reactive micro-aggregates. *Journal of Contaminant Hydrology*, **33**, 211-230.

Gaines G.L., Thomas H. C. (1953). Adsorption Studies on Clay Minerals. II. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange Adsorption. *The Journal of Chemical Physics*, **21**, 714-718.

Gaskova O., Bukaty M. (2008). Sorption of different cations onto clay minerals: Modelling approach with ion exchange and surface complexation. *Physics and Chemistry of the Earth*, **33**, 1050-1055.

Ghayaza M., Le Forestier L., Muller F., Tournassat C., Beny J.M. (2011). Pb(II) and Zn(II) adsorption onto Na- and Ca-montmorillonites in acetic acid/acetate medium : experimental approach and geochemical modelling. *Journal of Colloid and Interface Science*, **361**, 238-246 .

Giménez J., De Pablo J., Martínez M., Rovira M., Valderrama C. (2010). Reactive transport of arsenic(III) and arsenic(V) on natural hematite: experimental and modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, **348**, 293-297.

Godduhn A. (2003). Multi-generation health risks of persistent organic pollution in the far north: use of the precautionary approach in the Stockholm Convention. *Environmental Science & Policy*, **6**, 341-353.

Goldberg S., Criscenti L.J., Turner D.R., Davis J.A. (2007). Adsorption-desorption processes in subsurface reactive transport modeling. *Vadose Zone Journal*, **6**, 407-453

Gorgeon L. (1994). *Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux*. Thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris

Grim R.E. (1968). *Clay mineralogy*, McGraw-Hill. New York

Guala, S.D., Vega F.A., Covelo E.F. (2010). Heavy metal concentrations in plants and different harvestable parts: a soil-plant equilibrium model. *Environmental Pollution*, **158**, 2659-2663.

Gujstaite V. (2008). *Transport réactif en milieu poreux non saturés*. Thèse INPL, Nancy

Hayes K.F., Redden G., Elia W., Leckie J.O. (1990). Surface complexation models : an evaluation of model parameters estimation using FITEQL and oxide mineral titration data. *Journal of colloid and interface Science*, **142**, 448-469.

Helmholtz, H. (1879). Studien über electrische Grenzschichten. *Annalen der Physik*, **243**, 337-382

Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H. (1996). A structural approach to ion adsorption: the charge distribution (CD) model. *Journal of Colloid and Interface Science*, **179**, 488-508

Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., Bolt G.H. (1989). Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: a new approach: I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants. *Journal of Colloid and Interface Science*, **133**, 91-104

Hsu M. J., Selvaraj K., Agoramoorthy G. (2006). Taiwan's industrial heavy metal pollution threatens terrestrial biota. *Environmental Pollution*, **143**, 327-334.

Jacques D., Šimůnek J., Mallants D., van Genuchten M.Th. (2008). Modelling coupled water flow, solute transport and geochemical reactions affecting heavy metal imigration in a podzol soil. *Geoderma*, **145**, 449-461

Jacquier P., Ly J., Beaucaire C. (2004). The ion-exchange properties of the Tournemire argillite I. Study of the H, Na, K, Cs, Ca and Mg behavior. *Applied Clay Science*, **26**, 163-170

Kim Y.-J., Darnault C.J.G., Bailey N.O., Parlange J., Steenhuis T. S. (1995). Equation for Describing Solute Transport in Field Soils with Preferential Flow Paths. *Soil Science Society of America Journal*, **69**, 291-300.

Lallemand-Barrès A. (1985). *Utilisation des traceurs pour définir les périmètres de protection I – modélisation de la rétention des ions dans les terrains saturés revue bibliograophique*. BRGM, Orléans.

Lamy I., Van Oort F., Dère C., Baize D. (2006). Use of major- and trace-element correlations to assess metal migration in sandy Luvisols irrigated with wastewater. *European Journal of Soil Science*, **57**, 731-740.

Lefèvre F., Sardin M., Vitorge P. (1996). Migration of ^{45}Ca and ^{90}Sr in a clayey and calcareous sand : calculation of distribution coefficients by ion exchange theory and validation by column experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, **21**, 175-188

Lewis J., Sjöstrom J. (2010). Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments. *Journal of contaminant hydrology*, **115**, 1-13.

Ly J., Stammose D., Pitsch H. (1991). Description of actinides sorption onto clay by ion exchange mechanism. *Migration '91*, Jerez de la Frontera, Espagne.

Maes A., Verheyden D., Cremers A. (1985). Formation of Highly Selective Cesium-Exchange Sites in Montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, **33**, 251-257.

- Marinsky J. (1995). An assessment of various approaches to the interpretation of ion-exchange equilibria. *Reactive and Functional Polymers*, **27**, 107-115.
- Marle C. (1967). Ecoulements monophasiques en milieu poreux. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **22**, 1471-1509.
- Merkel B.J., Planer-Friedrich B. (2008). *Groundwater Geochemistry: A practical guide to modeling of natural and contaminated aquatic system*. Springer, Berlin
- Mortimer R.G. (2008). *Physical Chemistry*. Academic Press, London
- Murray H.H. (2007). *Applied clay mineralogy: occurrences, processing, and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays*. Elsevier, Oxford.
- Nagy N.M., Kónya J. (2009). *Interfacial Chemistry of Rocks and Soils (Surfactant Science)*. CRC Press, Boca Raton
- Nolin D. (1997). *Rétention de radioélément à vie longue par des matériaux argileux-influence d'anions contenus dans les eaux naturelles*. Université de Pierre et Marie Curie, Paris
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. (1999). User's guide to phreeqc (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259*, 312 p.
Available at <http://www.geo.vu.nl/users/posv/phreeqc.html>
- Pauling L. (1930). The structure of the chlorites. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **16**, 578-582.
- Payne T.E., Davis A.D., Ochs M., Olin M., Tweed C.J. (2004). Uranium adsorption on weathered schist – intercomparison of modeling approaches. *Radiochimica Acta*, **92**, 651-661.
- Peiró J., Sherwin S. (2005). Finite difference, finite element and finite volume methods for partial differential equations, 2415-2446 in: *Handbook of Materials Modeling*. eds Yip S. Springer, Dordrecht
- Peynet, V. (2003). *Retention d'actinide et produits de fission par des phases solides polyminérales*. Thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris
- Pfankuch H.O. (1963). Contribution à l'étude des déplacements de fluids miscibles dans un milieu poreux. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **2**, 215-270
- Poinssot C., Baeyens B., Bradbury M.H. (1999). Experimental and modeling studies of caesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 3217-3227.
- Ramanathan V., and Feng Y. (2009). Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives. *Atmospheric Environment*, **43**, 37-50.

- Rappaz M., Deville M. (1998). *Modélisation numérique en science et genie des matériaux*. PPUR, Laussane
- Ringböm, A. (1963). *Complexation in Analytical Chemistry*. Interscience, New York.
- Ruthven D.M. (2008). Fundamentals of Adsorption Equilibrium and Kinetics in Microporous Solids, 45-84 in: *Adsorption and Diffusion Molecular Sieves*. eds Karge H.G., Weitkamp J. Springer, Berlin
- Saether O.M., Caritat P. (1997). *Geochemical processes, weathering and groundwater recharge in catchments*. A.A. Balkema, Rotterdam.
- Sahimi M. (2012). *Flow and transport in porous media and fractured rock*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Sanchez-Vila X., Bolster D. (2009). An analytical approach to transient homovalent cation exchange problems. *Journal of Hydrology*, **378**, 281-289.
- Sardin M., Schweich D., Leij F., van Genuchten M .Th. (1991). Modeling the nonequilibrium transport in porous media : a review. *Water Resources Research*, **38**, 115-130
- Sauvé S. (1995). Cation selectivity coefficient variations in acidic forest soils from Sutton, Québec. *Geoderma*, **68**, 301-308
- Savoye S., Beaucaire C., Fayette A., Herbette M., Coelho D. (2012). Mobility of cesium through the callovo-oxfordian claystones under partially saturated conditions. *Environmental Science and Technology*, **46**, 2633-2641
- Sawhney B.L. (1972). Selective sorption and fixation of cations by clay minerals : a review. *Clays and Clay Minerals*, **20**, 93-100
- Schindler P.W., Kamber H.R. (1968). Die acidität von silanolgruppen. *Helvetica Chimica Acta*, **51**, 1781-1786
- Shainberg I., Alperovitch N.I., Keren R. (1987). Charge density and Na-K-Ca exchange on smectites. *Clays and Clay minerals*, **35**, 68-73
- Siegel F.R. (2002). *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*. Springer, New York
- Sparks D.L. (2003). *Environmental soil chemistry*. Academic Press, London.
- Sposito G. (1977). The Gapon and the Vanselow Selectivity Coefficients. *Soil Science Society of America Journal*, vol. 41, pp 1205-1206.
- Sposito G., Holtzclaw K.M., Charlet L., Jouany C., Page A.L. (1983a). Sodium-calcium and sodium-magnesium exchange on Wyoming bentonite in perchlorate and chloride background ionic media. *Soil Sci. Am. J.*, **47**, 51-56.

Sposito G., Holtzclaw K.M., Jouany C., Charlet L. (1983b). Cation selectivity in sodium-calcium, sodium-magnesium, and calcium-magnesium exchange on Wyoming bentonite at 298 K. *Soil Science Society of America Journal*, **47**, 917-921.

Stammose D., Ly J., Pitsch H., Dolo J.-M. (1992). Sorption mechanisms of three actinides on a clayey mineral. *Applied Clay Science*, **7**, 225-238.

Steefel C. I., Carroll S., Zhao P., Roberts S. (2003). Cesium migration in Hanford sediment: a multisite cation exchange model based on laboratory transport experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, **67**, 219–246.

Steefel C.I. (2004). *Reactive transport modeling of multicomponent cation exchange at the laboratory and field scale*, Lawrence Berkeley National Laboratory.

Steefel C.I., DePaolo D.J., Lichtner P.C. (2005). Reactive transport modeling: an essential tool and a new research approach for the earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters*, **240**, 539-558

Stoessell R. K. (1998). Binary Cation-Exchange Reactions. *Clays and Clay Minerals*, **46**, 215-218.

Stumm W., Huang C.P., Jenkins S.R. (1970). The effect of dissolved ligands on the sorption of Cu(II) by Ca-Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **42**, 148-160.

Sullivan E.J., Reimus P.W., Councles D. A. (2003). Transport of a reactive tracer in saturated alluvium described using a three-component cation-exchange model. *Journal of Contaminant Hydrology*, **62-63**, 675-694.

Sverjensky D.A., Sahai N. (1998). Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **60**, 3773–3797.

Tan K.H. (2011). *Principle of soil properties, fourth edition*. CRC Press, Boca Raton

Tertre E., Beaucaire C., Coreau N., Juery A. (2009). Modelling Zn(II) sorption onto clayey sediments using a multi-site ion-exchange model. *Applied Geochemistry*, **24**, 1852-1861.

Tertre E., Beaucaire C., Page J. (2012). Ion exchange model for reversible sorption of divalent metals on a calcite surface – Implications for natural environments. *Environmental Science & Technology*, **46**, 10055-10062.

Tertre E., Ferrage E., Bihannic I., Michot L.J., Prêt D. (2011b). Influence of the ionic strength and solid/solution ratio on Ca(II)-for-Na⁺ exchange on montmorillonite. Part 2: Understanding the effect of the m/V ratio. Implication for pore water composition and element transport in natural media. *Journal of Colloid and Interface Science*, **363**, 334-347

Tertre E., Hofmann A., Berger G. (2008). Rare Earth Element sorption by basaltic rock: experimental data and modeling results using the “generalised composite approach”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, 1043-1056.

Tertre E., Prêt D., Ferrage E. (2011a). Influence of ionic strength and solid/solution ratio on Ca(II)-for-Na⁺ exchange on montmorillonite. Part 1: Chemical measurements, thermodynamic modelling and potential implications for trace elements geochemistry. *Journal of Colloid and Interface Science*, **353**, 248-256

Timms W.A., Hendry M.J. (2007). Quantifying the impact of cation exchange on long-term solute transport in a clay-rich aquitard. *Journal of Hydrology*, **332**, 110-122

Tournassat C., Ferrage E., Poinssignon C., Charlet L. (2004). The titration of clay minerals. Part II. Structure based model and implications for clay reactivity. *Journal of Colloid and Interface Science*, **273**, 234–246.

Tournassat C., Gailhanou H., Crouzet C., Braibant G., Gautier A., Gaucher E.C. (2009). Cation exchange selectivity coefficient values on smectite and mixed-layer illite/smectite minerals. *Soil Science Society of America Journal*, **73**, 928-942.

Tournassat C., Gailhanou H., Crouzet C., Braibant G., Gautier A., Lassin A., Blanc P., Gaucher E. C. (2007). Two cation exchange models for direct and inverse modelling of solution major cation composition in equilibrium with illite surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 1098-1114.

Trémillon B. (1965). *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*. Gauthier-Villars, Paris

Trivedi P., Axe L. (2001). Ni and Zn sorption to amorphous versus crystalline iron oxides: macroscopic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, **244**, 221-229

Troeh F.R., Thompson L.M. (2005). *Soils and soil fertility*. Blackwell Publishing, Oxford.

Van Bladel R., Gaviria G., Laudelout H. (1972). A comparison of the thermodynamic double layer theory and empirical studies of Na-Ca exchange equilibria in clay water system. *Proceedings International Clay Conference*, **2**, 15-30.

Van Bladel R., Gheys H.R. (1980). Thermodynamic study of calcium-sodium and calcium-magnesium exchange in calcareous soils. *Soil Science Society of America Journal*, **44**, 938-942.

Vanderborght J., Vereecken H. (2007). Review of Dispersivities for Transport Modeling in Soils. *Vadose Zone Journal*, **6**, 29.

Villermaux J. (1982). *Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs*. Lavoisier Tec-Doc, Paris

Voegelin A., Vulava V.M., Kretzschmar R. (2001). Reaction-based model describing competitive sorption and transport of Cd, Zn, and Ni in an acidic soil. *Environmental Science & Technology*, **35**, 1651-1657

Voegelin A., Vulava V.M., Kuhn F., Kretzschmar R. (2000). Multicomponent transport of major cations predicted from binary adsorption experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, **46**, 319-338.

Vulava V.M., Kretzschmar R., Barmettler K., Voegelin A. (2002). Cation competition in a natural subsurface material: prediction of transport behavior. *Water Resources Research*, **38**, 71-77.

Vulava V.M., Kretzschmar R., Rusch U., Grolimund D., Westall J., Borkovec M. (2000). Cation competition in a natural subsurface material: modelling of sorption equilibria. *Environmental Science & Technology*, **34**, 2149-2155.

Wang H.F., Anderson M.P. (1995). *Introduction to ground water modeling: finite difference and finite element methods*. Academic Press, Madison.

Yiacoumi S., Tien Chi. (1995). *Kinetics of Metal Ion Adsorption From Aqueous Solutions: Models, Algorithms, and Applications*. Kluwer Academic Publishers, Norwell

Zachara J.M., Cowan C.E., Resch C.T. (1991). Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1549-1562.

Zachara J.M., Smith S.C., Liu C, McKinley J.P., Sernea R.J., Gassman P.L. (2002). Sorption of Cs⁺ to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, 193-211.

Annexe

Annexe 1 : Activité et coefficient d'activité des solutés

Dans un système à température T et pression P contenant i espèces, la variation de l'enthalpie libre est :

$$dG = -SdT + SdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{Equation A.1}$$

avec S l'entropie du système, V le volume du système, n_i la quantité de l'espèce i , μ_i le potentiel chimique de l'espèce i qui est définie par l'équation ci-dessous :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad \text{Equation A1.2}$$

L'activité a_i de l'espèce i se définit à partir du potentiel chimique par la relation :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad \text{Equation A1.3}$$

où R est la constante de gaz parfait, μ_i^0 est le potentiel chimique de l'espèce i quand elle est dans son état standard. Dans une solution idéale (l'interaction entre les différentes espèces est identique), l'état standard est quand la concentration est égale à 1 mol/L. Etant donné que dans le système réel, l'état standard n'est pas toujours accessible à cause de la limite de saturation de soluté, un état de référence plus accessible dans les mesures expérimentales peut être utilisé. L'état de référence pour un soluté est l'état dans lequel il est infiniment dilué.

La déviation de l'état réel à l'état idéal est décrite par le coefficient d'activité :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{c_i} \quad \text{Equation A1.4}$$

Il existe différentes modèles pour calculer le coefficient d'activité d'un soluté ionique, les modèles les plus communs sont présentés ci-dessous (Mortimer, 2008) :

- Modèle de Debye-Hückel

Les hypothèses impliquées dans la théorie de Debye- Hückel sont les suivantes :

- 1) L'électrolyte est complètement dissocié
- 2) Les ions sont des sphères rigides, chargées symétriquement
- 3) Les ions sont entourés par un nuage des ions de charge opposée
- 4) On néglige la structure des molécules de solvant qui est considéré comme un milieu continu avec une seule valeur de constante diélectrique
- 5) L'énergie d'agitation thermique prédomine devant l'énergie d'interaction électrostatique

Selon ces hypothèses, le coefficient d'activité d'un ion aqueux peut être calculé selon le modèle de Debye-Hückel :

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad \text{Equation A1.5}$$

ou avec l'équation de Debye-Hückel étendue :

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1+B a_i \sqrt{I}} \quad \text{Equation A1.6}$$

où z_i^2 est la charge au carré de l'ion i , a_i est le rayon effectif de l'ion i , A et B sont des paramètres qui dépendent des propriétés du solvant et de la température, I est la force ionique, qui est définie en tenant compte de la contribution de tous les ions présents dans la solution :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad \text{Equation A1.7}$$

avec m_i la molarité de l'ion i .

Le modèle de Debye-Hückel est valable pour les solutions diluées ($I < 0,01$ mol/kg). Avec l'équation de Debye-Hückel étendue, cette limite est relevée à $I < 0,1$ mol/kg.

- Modèle de Davies

Comme le rayon effectif de nombreux ions n'est pas mesurable, un modèle empirique est proposé par Davies (1962) :

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3I \right) \quad \text{Equation A1.8}$$

L'équation de Davies est valable pour les solutions de force ionique jusqu'à 0,5 mol/kg.

Annexe 2 : Données expérimentales

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans cette annexe.

Tableau A2.1 : Données expérimentales de l'expérience A, reportées dans la figure 1B du chapitre II dans le paragraphe 3.1 (NVP : Nombre de Volume de Pore).

NVP ^(a)	pH		NPV ^(b)	C _{Na} (mM)	C _{Ca} (mM)	C _{Cl} (mM)
0,03	5,91		0,07	0,18	5,03	9,18
0,17	5,91		0,20	0,10	5,19	9,49
0,30	5,91		0,33	0,12	5,04	9,27
0,43	5,91		0,46	0,09	5,18	9,41
0,56	5,91		0,61	0,08	6,15	11,55
0,70	5,91		0,74	0,08	7,93	15,12
0,83	5,88		0,87	0,13	10,66	20,67
0,96	5,81		1,01	0,38	13,80	27,39
1,09	5,72		1,14	1,11	16,74	34,04
1,22	5,67		1,27	2,60	18,72	40,09
1,36	5,64		1,40	5,05	19,88	44,09
1,49	5,64		1,53	7,77	19,73	46,65
1,62	5,64		1,67	10,64	19,12	48,24
1,75	5,67		1,80	13,83	18,16	49,42
1,89	5,69		1,93	16,84	17,09	49,87
2,02	5,72		2,06	19,27	16,07	50,05
2,15	5,73		2,21	21,77	15,01	50,33
2,28	5,75		2,34	23,59	14,02	50,37

Annexe

2,42	5,78		2,47	25,29	13,17	50,35
2,55	5,80		2,61	26,17	12,22	49,02
2,68	5,82		2,74	28,12	11,71	50,45
2,81	5,83		2,87	29,71	11,13	49,89
2,94	5,83		3,00	30,55	10,65	50,53
3,08	5,85		3,13	31,57	10,10	50,33
3,21	5,87		3,27	32,61	9,56	50,39
3,34	5,87		3,40	33,56	9,44	50,47
3,47	5,88		3,53	33,93	8,85	50,18
3,61	5,88		3,66	35,91	8,78	50,08
3,74	5,91		3,81	35,43	8,43	50,32
3,87	5,92		3,94	35,84	8,06	50,17
4,00	5,93		4,07	36,36	7,82	50,09
4,13	5,94		4,21	36,17	7,28	48,79
4,27	5,94		4,34	36,24	6,86	47,42
4,40	5,96		4,47	35,59	6,27	46,11
4,53	5,97		4,60	34,02	5,61	43,18
4,66	5,99		4,73	31,27	4,70	39,06
4,80	5,99		4,87	28,04	3,88	33,73
4,93	6,02		5,00	24,25	3,05	28,32
5,06	6,06		5,13	20,16	2,24	23,06
5,19	6,13		5,26	17,56	1,84	19,35
5,32	6,21		5,41	17,97	1,94	20,10
5,46	6,30		5,54	21,97	2,59	25,52
5,59	6,36		5,67	29,23	4,05	35,57
5,72	6,30		5,81	37,85	5,85	47,56
5,85	6,15		5,94	45,85	7,80	58,98
5,99	6,01		6,07	52,67	9,64	69,32

Annexe

6,12	5,94		6,20	56,49	10,75	75,89
6,25	5,88		6,33	58,55	12,00	80,70
6,38	5,84		6,47	57,54	14,25	83,30
6,51	5,83		6,60	52,79	16,85	83,65
6,65	5,82		6,73	48,20	21,26	88,31
6,78	5,79		6,86	41,29	25,36	89,43
6,91	5,75		7,01	33,71	30,49	91,39
7,04	5,72		7,14	26,49	33,65	92,18
7,18	5,68		7,27	20,97	36,95	92,24
7,31	5,64		7,41	17,65	38,90	93,25
7,44	5,62		7,54	13,93	40,78	93,66
7,57	5,60		7,67	11,19	41,77	93,90
7,70	5,59		7,80	9,16	43,18	94,07
7,84	5,59		7,94	7,97	43,72	93,93
7,97	5,59		8,07	6,65	44,74	94,29
8,10	5,58		8,20	5,75	45,09	94,93
8,23	5,58		8,33	4,91	45,62	94,80
8,37	5,58		8,46	4,25	46,14	94,23
8,50	5,57		8,61	3,34	46,13	95,46
8,63	5,57		8,74	2,88	46,53	94,62
8,76	5,57		8,87	2,35	43,74	88,42
8,89	5,58		9,01	2,19	45,68	92,68
9,03	5,59		9,14	2,21	44,52	89,64
9,16	5,59		9,27	1,63	42,49	85,58
9,29	5,59		9,40	1,25	39,11	78,38
9,42	5,61		9,54	1,57	33,06	65,33
9,56	5,62		9,67	1,25	27,66	54,52
9,69	5,64		9,80	0,96	22,54	43,61

Annexe

9,82	5,67		9,93	0,70	17,48	34,04
9,95	5,72		10,06	0,69	13,78	26,52
10,09	5,72		10,21	0,49	11,38	21,77
10,22	5,72		10,34	0,58	9,48	17,54
10,35	5,73		10,47	0,52	8,09	15,08
10,48	5,74		10,61	0,38	7,26	13,29
10,61	5,76		10,74	0,39	6,78	12,37
10,75	5,78		10,87	0,28	6,29	11,58
10,88	5,79		11,00	0,43	6,11	11,14
11,01	5,80		11,14	0,30	5,97	10,59
11,14	5,83		11,27	0,31	5,87	10,39
11,28	5,83		11,40	0,27	5,54	10,07
11,41	5,85		11,53	0,26	5,60	9,83
11,54	5,86		11,66	0,27	5,57	9,80
11,67	5,88		11,81	0,25	5,49	9,64
11,80	5,91		11,94	0,30	5,64	9,58
11,94	5,93		12,07	0,26	5,16	9,36
12,07	5,94		12,21	0,36	5,18	9,15
12,20	5,94		12,34	0,21	5,19	9,19
12,33	5,96		12,47	0,23	5,17	9,06
12,47	5,97		12,60	0,17	5,09	9,11
12,60	5,96		12,74	0,17	5,17	9,09
12,73	5,96		12,87	0,24	5,09	9,10
12,86	5,96		13,00	0,32	5,22	9,11
12,99	5,96		13,13	0,27	5,22	8,96
13,13	5,95		13,26	0,18	5,12	8,99
13,26	5,94		13,41	0,19	5,30	9,26
13,39	5,94		13,54	0,18	5,35	9,67

Annexe

13,52	5,94		13,67	0,19	5,21	9,28
13,66	5,94		13,81	0,18	5,23	9,27
13,79	5,94		13,94	0,20	5,20	9,04
13,92	5,94					

^(a) est associé au pH mesuré en ligne

^(b) est pour les mesures de concentrations de Na, Ca et Cl (échantillons collectés par le collecteur de fraction)

Tableau A2.2 : Données expérimentales de l'expérience C, reportées dans la figure 1B en chapitre II dans le paragraphe 3.1 (NVP : Nombre de Volume de Pore).

NPV ^(a)	pH		NPV ^(b)	C _{Na} (mM)	C _{Ca} (mM)	C _{Cl} (mM)
0,01	5,87		0,00	0,08	5,04	9,30
0,14	5,87		0,13	0,08	5,02	9,28
0,28	5,87		0,27	0,05	5,05	9,29
0,41	5,87		0,40	0,06	5,20	9,54
0,54	5,88		0,53	0,05	5,71	10,65
0,67	5,88		0,67	0,08	7,33	13,54
0,81	5,86		0,80	0,11	9,63	18,45
0,94	5,78		0,94	0,41	13,43	26,10
1,07	5,72		1,07	1,17	15,87	31,84
1,20	5,67		1,20	1,26	12,91	37,46
1,34	5,64		1,33	5,70	18,50	41,33
1,47	5,64		1,46	8,92	18,06	44,37
1,60	5,66		1,60	12,21	17,50	46,16
1,73	5,68		1,73	15,23	16,77	47,47
1,86	5,71		1,86	17,97	15,95	48,41
2,00	5,72		1,99	20,35	15,13	49,09
2,13	5,73		2,13	22,28	14,67	49,48
2,26	5,75		2,27	23,68	13,90	50,04
2,39	5,77		2,40	25,23	13,18	50,32
2,53	5,78		2,53	26,80	12,49	50,48
2,66	5,80		2,66	28,37	12,17	50,53
2,79	5,81		2,80	29,27	11,33	50,54
2,92	5,83		2,93	0,01	10,81	50,67

Annexe

3,05	5,83		3,06	31,68	14,25	58,40
3,19	5,83		3,19	32,37	9,91	50,73
3,32	5,83		3,32	33,33	9,50	50,62
3,45	5,84		3,46	33,77	9,04	50,54
3,58	5,87		3,59	34,87	8,81	50,64
3,72	5,88		3,72	34,55	8,73	50,80
3,85	5,88		3,86	35,77	8,15	50,71
3,98	5,88		3,99	36,37	7,80	50,83
4,11	5,91		4,13	36,53	7,50	50,33
4,24	5,91		4,26	36,93	7,16	49,31
4,38	5,93		4,39	36,38	6,65	48,29
4,51	5,94		4,52	35,21	5,88	45,42
4,64	5,94		4,66	31,93	4,87	40,23
4,77	5,94		4,79	27,59	3,83	33,48
4,91	5,97		4,92	23,52	2,85	27,76
5,04	6,02		5,05	19,48	2,11	22,42
5,17	6,10		5,18	17,55	1,78	20,07
5,30	6,15		5,32	19,19	2,11	22,08
5,43	6,18		5,46	24,47	3,03	29,16
5,57	6,18		5,59	32,04	4,63	39,43
5,70	6,12		5,72	39,72	6,46	50,75
5,83	6,00		5,85	47,12	8,48	62,55
5,96	5,92		5,99	52,47	10,17	70,97
6,10	5,85		6,12	54,23	11,60	76,53
6,23	5,83		6,25	54,40	13,59	80,59
6,36	5,80		6,38	52,75	16,98	84,68
6,49	5,77		6,52	48,77	20,41	87,04
6,62	5,74		6,65	42,21	24,16	88,84

Annexe

6,76	5,72		6,78	34,64	28,54	89,95
6,89	5,68		6,91	27,47	31,06	87,85
7,02	5,65		7,05	21,94	36,47	92,62
7,15	5,62		7,19	17,59	38,75	92,78
7,29	5,59		7,32	14,06	40,31	93,55
7,42	5,59		7,45	11,94	42,97	96,06
7,55	5,56		7,58	9,90	42,97	94,44
7,68	5,56		7,71	8,62	43,59	94,36
7,81	5,56		7,85	7,36	43,71	94,17
7,95	5,56		7,98	6,71	45,74	96,25
8,08	5,56		8,11	5,81	44,94	94,30
8,21	5,56		8,24	5,18	45,19	94,85
8,34	5,56		8,38	4,54	45,59	93,93
8,48	5,56		8,51	4,00	45,57	94,46
8,61	5,57		8,65	3,45	46,17	94,30
8,74	5,57		8,78	3,04	46,47	94,40
8,87	5,58		8,91	2,72	46,86	94,46
9,01	5,59		9,05	2,32	45,34	91,98
9,14	5,59		9,18	1,95	43,95	87,95
9,27	5,59		9,31	1,59	39,98	82,21
9,40	5,61		9,44	1,42	36,37	74,00
9,53	5,61		9,57	1,34	30,84	60,73
9,67	5,64		9,71	1,09	25,10	49,76
9,80	5,66		9,84	0,89	20,37	40,17
9,93	5,67		9,97	0,76	16,29	31,93
10,06	5,67		10,10	0,63	13,42	25,80
10,20	5,70		10,24	0,54	11,23	21,22
10,33	5,71		10,38	0,57	9,85	18,43

Annexe

10,46	5,72		10,51	0,44	8,88	16,91
10,59	5,73		10,64	0,41	8,01	14,97
10,72	5,75		10,77	0,58	7,17	13,77
10,86	5,78		10,91	0,31	6,72	12,56
10,99	5,80		11,04	0,36	6,25	11,83
11,12	5,83		11,17	0,27	6,13	10,29
11,25	5,83		11,30	0,26	5,83	10,98
11,39	5,85		11,44	0,65	5,63	10,52
11,52	5,85		11,57	0,02	5,52	10,27
11,65	5,88		11,70	0,23	5,47	10,09
11,78	5,91		11,84	0,19	5,43	9,97
11,91	5,93		11,97	0,20	5,35	9,81
12,05	5,94		12,11	0,16	5,11	9,44
12,18	5,94		12,24	0,15	5,14	8,68
12,31	5,95		12,37	0,15	5,10	9,44
12,44	5,96		12,50	0,15	5,11	9,38
12,58	5,94		12,63	0,15	5,00	9,35
12,71	5,94		12,77	0,14	5,13	9,30
12,84	5,94		12,90	0,12	5,11	9,29
12,97	5,94		13,03	0,13	5,18	9,34
13,10	5,94		13,16	0,13	5,01	9,30
13,24	5,94		13,30	0,10	5,26	9,33
13,37	5,94		13,44	0,10	5,02	8,71
13,50	5,93		13,57	0,10	5,11	9,27
13,63	5,93		13,70	0,58	5,06	9,39
13,77	5,93		13,83	0,08	5,10	9,23
13,90	5,93		13,97	0,08	5,14	9,28

^(a) est associé au pH mesuré en ligne

^(b) est pour les mesures de concentrations de Na, Ca et Cl (échantillons collectés par le collecteur de fraction)

Tableau A2.3 : Données expérimentales de l'expérience B, reportées dans la figure 2B en chapitre II dans le paragraphe 3.1 (NVP : Nombre de Volume de Pore).

NPV ^(a)	pH		NPV ^(b)	C _{Na} (mM)	C _{Ca} (mM)	C _{Cl} (mM)
0,03	5,78		0,07	0,00	4,58	8,58
0,17	5,78		0,20	0,00	4,71	8,69
0,30	5,79		0,33	0,00	4,94	9,05
0,43	5,78		0,46	0,00	5,63	10,54
0,56	5,79		0,61	0,00	7,72	14,38
0,70	5,79		0,74	0,15	10,17	20,01
0,83	5,76		0,87	0,84	13,22	25,98
0,96	5,69		1,01	2,37	15,91	32,64
1,09	5,63		1,14	4,68	17,46	37,70
1,22	5,61		1,27	11,84	17,90	41,99
1,36	5,61		1,40	11,14	18,20	45,30
1,49	5,63		1,53	14,31	17,69	47,40
1,62	5,64		1,67	17,01	16,65	47,96
1,75	5,66		1,80	19,05	15,16	47,50
1,89	5,67		1,93	19,80	12,99	44,21
2,02	5,69		2,06	18,58	10,52	37,69
2,15	5,72		2,21	17,35	7,90	31,59
2,28	5,74		2,34	15,06	5,87	25,32
2,42	5,78		2,47	13,46	4,41	21,02
2,55	5,83		2,61	12,03	3,36	17,73
2,68	5,88		2,74	11,12	2,76	15,40
2,81	5,94		2,87	10,12	2,26	13,54
2,94	5,99		3,00	9,50	1,88	12,48
3,08	6,01		3,13	9,35	1,81	12,24

Annexe

3,21	6,02		3,27	8,82	1,47	10,96
3,34	6,02		3,40	8,88	1,48	11,16
3,47	6,01		3,53	8,35	1,26	10,10
3,61	6,01		3,66	8,42	1,11	9,90
3,74	6,00		3,81	8,16	1,08	9,68
3,87	6,00		3,94	8,09	1,03	9,46
4,00	6,00		4,07	8,04	0,94	9,28
4,13	6,00		4,21	6,81	0,80	7,90
4,27	5,99		4,34	7,95	0,87	9,11
4,40	5,97		4,47	7,84	0,88	9,10
4,53	5,97		4,60	7,84	0,84	9,03
4,66	5,97		4,73	7,75	0,78	9,20
4,80	5,97		4,87	7,79	0,82	9,27
4,93	5,97		5,00	7,71	0,78	8,90
5,06	5,97		5,13	7,72	0,78	8,94
5,19	5,97		5,26	7,72	0,78	9,05
5,32	5,97		5,41	7,71	0,78	8,79
5,46	5,97		5,54	7,89	0,84	8,97
5,59	5,97		5,67	8,62	1,25	10,16
5,72	5,96		5,81	9,79	1,72	12,44
5,85	5,94		5,94	11,64	2,64	15,63
5,99	5,93		6,07	14,35	4,41	21,52
6,12	5,88		6,20	16,87	6,65	28,36
6,25	5,80		6,33	18,60	8,82	34,06
6,38	5,73		6,47	20,02	10,65	38,80
6,51	5,69		6,60	21,24	11,99	42,65
6,65	5,68		6,73	20,57	11,32	40,88
6,78	5,67		6,86	23,62	13,18	47,13

Annexe

6,91	5,67		7,01	25,28	13,43	48,54
7,04	5,69		7,14	26,52	13,40	49,99
7,18	5,70		7,27	28,19	13,14	51,33
7,31	5,70		7,41	29,04	12,42	51,12
7,44	5,70		7,54	30,27	11,95	51,34
7,57	5,72		7,67	30,61	11,16	47,12
7,70	5,72		7,80	32,32	10,93	48,36
7,84	5,73		7,94	33,15	10,38	49,41
7,97	5,73		8,07	33,78	9,75	50,48
8,10	5,75		8,20	33,88	9,11	50,07
8,23	5,76		8,33	33,01	8,00	48,29
8,37	5,76		8,46	30,95	6,74	43,92
8,50	5,76		8,61	27,20	5,15	38,46
8,63	5,78		8,74	22,66	3,69	31,34
8,76	5,80		8,87	18,97	2,68	25,84
8,89	5,83		9,01	16,34	2,05	21,57
9,03	5,87		9,14	14,25	1,57	18,87
9,16	5,93		9,27	12,90	1,27	16,76
9,29	5,99		9,40	11,72	1,02	15,29
9,42	6,05		9,54	10,78	0,80	8,78
9,56	6,07		9,67	10,36	0,70	13,49
9,69	6,09		9,80	10,61	0,68	13,71
9,82	6,10		9,93	9,53	0,57	12,23
9,95	6,09		10,06	9,32	0,48	12,07
10,09	6,09		10,21	9,04	0,47	11,80
10,22	6,10		10,34	8,85	0,42	11,59
10,35	6,10		10,47	8,78	0,40	11,28
10,48	6,08		10,61	8,69	0,41	11,32

Annexe

10,61	6,07		10,74	8,93	0,44	11,75
10,75	6,06		10,87	10,22	0,67	13,98
10,88	6,07		11,00	13,72	1,32	19,68
11,01	6,07		11,14	20,26	2,54	30,30
11,14	6,05		11,27	26,42	3,78	41,10
11,28	6,02		11,40	31,10	4,68	46,00
11,41	5,93		11,53	31,34	4,71	45,82
11,54	5,82		11,66	27,95	4,10	44,63
11,67	5,76		11,81	23,68	3,20	34,71
11,80	5,76		11,94	19,43	2,42	26,77
11,94	5,78		12,07	15,86	1,83	22,18
12,07	5,82		12,21	13,35	1,46	19,91
12,20	5,87		12,34	12,87	1,49	18,46
12,33	5,91		12,47	10,37	1,19	15,04
12,47	5,96		12,60	9,44	1,19	13,85
12,60	5,99		12,74	9,37	1,20	12,45
12,73	6,00		12,87	8,15	1,21	13,42
12,86	6,00		13,00	7,72	1,33	13,10
12,99	5,97		13,13	7,30	1,35	11,62
13,13	5,97		13,26	6,94	1,45	11,64
13,26	5,94		13,41	6,62	1,52	11,14
13,39	5,91		13,54	6,32	1,61	10,37
13,52	5,91		13,67	6,06	1,69	11,30
13,66	5,88		13,81	5,80	1,76	11,32
13,79	5,88		13,94	5,55	1,86	11,81
13,92	5,88		14,07	5,25	1,97	11,25
14,05	5,87		14,20	5,15	2,01	11,93
14,18	5,87		14,34	4,89	2,16	11,03

Annexe

14,32	5,85		14,47	5,45	2,27	11,57
14,45	5,85		14,60	4,38	2,42	11,24
14,58	5,84		14,73	4,11	2,59	10,97
14,71	5,83		14,86	3,75	2,69	10,81
14,85	5,82		15,01	3,46	2,84	11,05
14,98	5,81		15,14	3,15	2,93	10,78
15,11	5,80		15,27	3,04	3,28	11,67
15,24	5,79		15,41	2,64	3,31	10,38
15,37	5,78		15,54	2,35	3,43	11,34
15,51	5,78		15,67	2,10	3,48	10,51
15,64	5,78		15,80	1,94	3,62	11,95
15,77	5,76		15,94	1,78	3,65	10,82
15,90	5,76		16,07	2,32	3,73	11,87
16,04	5,76		16,20	1,36	3,88	11,03
			16,33	1,18	3,93	11,03
			16,46	1,07	4,00	11,26
			16,61	0,99	4,04	11,07
			16,74	0,92	4,08	11,11
			16,87	0,83	4,11	11,02
			17,01	0,78	4,14	11,08
			17,14	0,69	4,18	11,20
			17,27	0,69	4,21	10,48
			17,40	0,61	4,30	11,46
			17,54	0,57	4,25	10,84
			17,67	0,50	4,28	11,01
			17,80	0,50	4,22	11,07

^(a) est associé au pH mesuré en ligne

^(b) est pour les mesures de concentrations de Na, Ca et Cl (échantillons collectés par le collecteur de fraction)

Tableau A2.4 : Données expérimentales de l'expérience de transport de Zn(II), présenté dans la figure III.10 dans le chapitre III.

NVP ^(a)	Zn (mM)		NVP ^(b)	Ca (mM)
22,94	8,227E-04		0,07	5,06
23,74	1,042E-03		0,20	5,05
24,53	1,065E-03		0,33	5,18
24,93	1,317E-03		0,46	5,21
25,32	1,269E-03		0,61	5,20
29,31	3,806E-03		0,74	5,44
29,70	3,790E-03		0,87	5,54
31,29	5,342E-03		1,01	5,35
32,10	6,145E-03		1,14	5,59
32,49	7,023E-03		1,27	5,53
33,29	7,706E-03		1,40	5,62
34,48	9,179E-03		1,53	5,68
35,67	1,080E-02		1,67	5,67
36,06	1,184E-02		1,80	5,74
36,87	1,223E-02		1,93	5,76
38,06	1,387E-02		2,06	5,87
38,85	1,541E-02		2,21	5,74
39,25	1,495E-02		2,34	5,75
40,44	1,609E-02		2,47	5,71
41,64	1,701E-02		2,61	5,74
42,83	1,793E-02		2,74	5,81
43,63	1,890E-02		2,87	5,81

Annexe

44,82	2,087E-02		3,00	5,76
45,21	1,835E-02		3,13	5,80
48,40	1,890E-02		3,27	5,84
49,72	2,158E-02		3,40	5,86
51,05	1,937E-02		3,53	5,80
53,69	2,054E-02		3,66	5,77
55,01	1,991E-02		3,81	5,82
58,98	2,220E-02		3,94	5,86
61,62	1,924E-02		4,07	5,79
65,61	1,628E-02		4,21	5,65
66,93	1,717E-02		4,34	5,68
70,89	1,631E-02		4,47	5,65
74,86	1,457E-02		4,60	5,56
78,84	1,318E-02		4,73	5,54
81,49	1,165E-02		4,87	5,38
86,78	1,190E-02		5,00	5,37
88,10	1,130E-02		5,13	5,38
89,42	9,955E-03		5,26	5,33
94,72	8,874E-03		5,41	5,32
96,05	9,067E-03		5,54	5,27
98,69	8,283E-03		5,67	5,11
102,66	1,114E-02		5,81	5,20
105,30	7,878E-03		5,94	5,49
113,25	6,498E-03		6,07	5,14
122,51	5,657E-03		6,20	5,09
133,11	4,720E-03		6,33	5,16
141,05	4,227E-03		6,47	5,13
149,00	3,940E-03		6,60	5,13

Annexe

156,93	3,361E-03		6,73	5,19
164,88	3,138E-03		6,86	5,17
170,17	3,145E-03		7,01	5,08
180,11	2,583E-03		7,14	5,10
194,39	2,298E-03		7,27	5,09
208,69	2,027E-03		7,41	5,09
222,97	2,649E-03		7,54	4,98
227,73	1,699E-03			

^(a) est associé à la mesure de concentration de Zn

^(b) est associé à la mesure de concentration de Ca

m_{sol} (g)	V_{solution} (mL)	pH	$C_{\text{Zn(II)}}$ à l'équilibre (mol/L)	$S_{\text{Zn(II)}}$ (mol/kg)	logKd
0,1506	5,99	7,6	4,12E-08	6,30E-04	4,18
0,1505	6,07	7,8	8,27E-08	9,02E-04	4,04
0,1503	6,03	8,0	3,51E-07	2,43E-03	3,84
0,1501	6,36	7,9	2,76E-07	2,04E-03	3,87
0,1500	6,21	7,6	4,31E-07	2,82E-03	3,82
0,1506	6,07	7,6	5,89E-07	3,53E-03	3,78
0,1505	6,33	7,3	5,73E-06	1,27E-02	3,34
0,1494	6,86	7,3	2,17E-05	1,97E-02	2,96
0,1499	6,05	7,7	5,74E-08	7,37E-04	4,11
0,1498	6,01	7,7	1,14E-07	1,10E-03	3,98
0,1501	5,89	7,8	2,62E-07	1,96E-03	3,87
0,1506	6,39	7,5	7,13E-07	4,04E-03	3,75
0,1498	5,72	7,6	7,87E-07	4,32E-03	3,74
0,1503	6,31	7,6	4,98E-06	1,20E-02	3,38
0,1504	6,87	7,3	1,58E-05	1,79E-02	3,06

Tableau A2.5 : Rétention de Zn(II) sur le sol R-DBZ, I=0,05 mol/L NaCl (Expérience batch).

m_{sol} (g)	V_{solution} (mL)	pH	$C_{\text{Zn(II)}}$ à l'équilibre (mol/L)	$S_{\text{Zn(II)}}$ (mol/kg)	logKd
0,1498	6,00	7,71	1,93E-08	1,77E-03	3,78
0,1508	6,07	7,53	2,95E-08	7,09E-04	3,87
0,1492	6,10	7,47	3,40E-08	1,06E-03	3,72
0,1502	6,21	7,66	2,18E-08	1,29E-03	3,79
0,1499	6,12	7,56	2,75E-08	2,24E-03	3,64
0,1504	6,59	7,83	1,49E-08	4,70E-03	3,73
0,1499	7,26	7,34	4,58E-08	1,84E-02	3,17
0,1507	6,05	7,49	3,21E-08	1,59E-03	3,65
0,1497	5,88	7,56	2,78E-08	6,99E-04	3,90
0,1503	6,09	7,55	2,84E-08	9,05E-04	3,80
0,1499	6,07	7,67	2,13E-08	1,44E-03	3,77
0,1503	6,17	7,69	2,03E-08	3,07E-03	3,69
0,1499	5,88	7,46	3,44E-08	4,17E-03	3,53
0,1507	6,54	6,97	1,08E-07	2,50E-03	3,49
0,1506	7,22	7,85	1,40E-08	7,72E-03	3,66

Tableau A2.6 : Rétention de Zn(II) sur le sol R-DBZ, I=0,005 mol/L CaCl_2 (Expérience batch).

m_{sol} (g)	V_{solution} (mL)	pH	$C_{\text{Zn(II)}} \text{ à l'équilibre}$ (mol/L)	$S_{\text{Zn(II)}}$ (mol/kg)	logKd
0,1498	6,19	7,53	5,34E-08	5,12E-04	3,98
0,1508	6,22	7,28	1,00E-07	1,01E-03	4,00
0,1492	6,16	7,52	1,77E-07	1,34E-03	3,88
0,1502	6,22	7,53	1,39E-07	1,79E-03	4,11
0,1499	6,14	7,45	3,27E-07	2,49E-03	3,88
0,1504	6,14	7,05	7,54E-07	2,53E-03	3,53
0,1504	6,19	7,34	3,75E-06	7,62E-03	3,31
0,1499	6,16	7,44	1,00E-05	1,53E-02	3,18
0,1507	6,19	7,52	4,59E-08	4,58E-04	4,00
0,1497	6,06	7,72	7,51E-08	1,01E-03	4,13
0,1503	6,16	7,50	1,19E-07	1,36E-03	4,06
0,1503	6,25	7,62	2,63E-07	2,45E-03	3,97
0,1499	5,84	7,73	3,81E-07	3,37E-03	3,95
0,1507	6,22	7,67	1,22E-06	7,66E-03	3,80
0,1506	6,11	7,54	3,63E-06	1,61E-02	3,65

Tableau A2.7 : Expérience de désorption de Zn(II) sur le sol R-DBZ, I=0,005 mol/L CaCl_2 (Expérience batch).

Annexe 3 : Code de simulation pour les modèles de transport réactif

Afin de modéliser les expériences de transport en colonne, un code de calcul (script) devait être écrit pour le logiciel Phreeqc® (version phreeqc for windows, source code PHREEQC-2).

En routine, le logiciel ne permet que l'utilisation de la convention de Gaines-Thomas et de Gapon pour décrire les réactions d'échange d'ions. Pour la transcription du modèle d'adsorption élaboré pour le sol, basé sur la théorie des échangeurs d'ions, nous avons utilisé le module de complexation de surface du logiciel, car le modèle des échangeurs d'ions définit les réactions d'échange de la même manière que celle utilisés dans le module complexation de surface (proton comme cation référence).

Toutefois, le module de complexation de surface inclu dans cette version de phreeqc utilise la fraction molaire (fraction molaire basée sur les sites d'adsorption) pour estimer l'activité des espèces adsorbées, tandis que le modèle des échangeurs d'ions multi-site utilise la concentration des espèces adsorbés. Il nous a donc fallu transcrire les coefficients de sélectivité du modèle des échangeurs d'ions avec un terme de correction pour qu'ils puissent être intégrés dans le module de complexation de surface.

Pour les cations monovalents, le coefficient de sélectivité n'a pas besoin d'être corrigé. Pour les cations divalents, le coefficient de sélectivité est corrigé selon la relation suivante :

$$\log K_{2H/M(\text{pour phreeqc})}^{*i} = \log K_{2H/M}^{*i} + \log (2CE_i) \quad \text{Equation A3.4}$$

où $K_{2H/M(\text{pour phreeqc})}^{*i}$ est le coefficient de sélectivité corrigé pour le module de complexation de surface dans le code de Phreeqc, $K_{2H/M}^{*i}$ est le coefficient de sélectivité selon la définition de la théorie des échangeurs d'ions multi-site, CE_i est la concentration de site du type i .

Le module de transport est alors ajouté au modèle de sorption pour compléter le code de simulation du modèle de transport réactif.

Par exemple, le script utilisé pour prédire les résultats des expériences A et C du chapitre II est reporté dans le tableau A3.1.

Tableau A3.1 : Script du logiciel Phreeqc utilisé pour prédire les courbes de percées relatives aux expériences A et C, présentées dans la figure 1 du chapitre II (paragraphe 3.1).

```

TITLE  -- Expérience A et C (Na/Ca 4+0,8+4 VP)

SOLUTION 0  NaCl #solution injectée
    -units mmol/kgw
    temp      20.0 #température (°C)
    pH        7.0   charge
    Na        50
    Cl        50

EQUILIBRIUM_PHASES
CO2 (g)  -3.5
SAVE SOLUTION 0
End

SOLUTION 1-40  CaCl2 #solution de fond
    -units mmol/kgw
    temp      20.0
    pH        7.0   charge
    Ca        5.0
    Cl        10.0

EQUILIBRIUM_PHASES 1-40 #cell number or a range of cells. Default: 1.
CO2 (g)  -3.5
SAVE SOLUTION 1-40
End

SURFACE_MASTER_SPECIES
Xb      XbH
Xc      XcH
Xd      XdH

SURFACE_SPECIES

XbH = XbH
log_k 0.0

XcH = XcH
log_k 0.0

XdH = XdH
log_k 0.0

XbH + Na+ = NaXb + H+
log_k -0.32

XcH + Na+ = NaXc + H+
log_k -2.87

XdH + Na+ = NaXd + H+
log_k -8.86

2XbH + Ca+2 = Ca (Xb) 2 + 2H+

```

```

log_k 0.06

2XcH + Ca+2 = Ca(Xc)2 + 2H+
log_k 0.37

2XdH + Ca+2 = Ca(Xd)2 + 2H+
log_k -5.65

SURFACE 1-40 Ion exchanger model based on Montmorillointe for soil R-DBZ
INRA
  -equilibrate with SOLUTION 1
  Xb      0.194131      1000      4
  Xc      0.181022      1000      4
  Xd      0.0698347     1000      4
  -no_edl

SELECTED_OUTPUT
  -file      Na_Ca_ExpAetC.sel
  -totals     Na Cl Ca pH

TRANSPORT injection NaCl
-cells      40      #nombre de maille de discrétisation
-lengths     0.000875      #(m) longueur de la colonne 0.000875m*40=3.5cm
-shifts     159      # 4.5mL/1.134mL=159/40=pore volume numbe      -
flow_direction forward
-boundary_conditions flux
-diffusion_coefficient 0.0e-9
-dispersivities 0.002      #(m)
-correct_disp true      # recommended for column end with flux boundary
conditions
-punch_cells 40
-punch_frequency 1
-print_cells 40
-print_frequency 20

USER_GRAPH
  -headings PV Na Cl Ca pH
  -chart_title "Transport réactif Na+ dans la colonne Ca_SolR_DBZ"
  -axis_titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES PER KILOGRAM WATER" "pH"
  -axis_scale x_axis 0 20 1 0.5
  -axis_scale sy_axis 5 9 0.5 0.2
  -initial_solutions false
  -plot_concentration_vs time
  -start
  10 GRAPH_X (STEP_NO +0.5) / 40
  20 GRAPH_Y TOT("Na")*1000, TOT("Cl")*1000, TOT("Ca")*1000
  30 GRAPH_SY -la("H+")
  -end

End

SOLUTION 0 New infilling solution, same as background solution units
mmol/kgw
  temp      20.0
  pH      7.0      charge
  Ca      5
  Cl      10

EQUILIBRIUM_PHASES 1-40 # cell number or a range of cells. Default: 1.

```

Annexe

```
CO2 (g)    -3.5
SAVE SOLUTION 0
End

TRANSPORT  continue with background infilling solution

      -shifts          32

USER_GRAPH
  -headings PV Na Cl Ca  pH
  -chart_title "Transport réactif Na+ dans la colonne Ca_SolR_DBZ"
  -axis_titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES PER KILOGRAM WATER" "pH"
  -axis_scale x_axis 0 20 1 0.5
  -axis_scale sy_axis 5 9 0.5 0.2
  -initial_solutions false
  -plot_concentration_vs time
  -start
  10 GRAPH_X (STEP_NO +0.5) / 40
  20 GRAPH_Y TOT("Na")*1000, TOT("Cl")*1000, TOT("Ca")*1000
  30 GRAPH_SY -la("H+")
  -end
End

SOLUTION 0 New infilling solution, same as background solution units
mmol/kgw
      temp          20.0
      pH            7.0      charge
      Ca            45.7
      Cl            91.4

EQUILIBRIUM_PHASES 1-40
CO2 (g)    -3.5
End

TRANSPORT  continue with background infilling solution

      -shifts          159

USER_GRAPH
  -headings PV Na Cl Ca  pH
  -chart_title "Transport réactif Na+ dans la colonne Ca_SolR_DBZ"
  -axis_titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES PER KILOGRAM WATER" "pH"
  -axis_scale x_axis 0 20 1 0.5
  -axis_scale sy_axis 5 9 0.5 0.2
  -initial_solutions false
  -plot_concentration_vs time
  -start
  10 GRAPH_X (STEP_NO +0.5) / 40
  20 GRAPH_Y TOT("Na")*1000, TOT("Cl")*1000, TOT("Ca")*1000
  30 GRAPH_SY -la("H+")
  -end
End

SOLUTION 0 New infilling solution, same as background solution units
mmol/kgw
      temp          20.0
      pH            7.0      charge
      Ca            5
      Cl            10
```

```
EQUILIBRIUM_PHASES 1-40
CO2 (g)      -3.5
SAVE SOLUTION 0
End

Transport continue with background inilling solution

      -shifts          200

USER_GRAPH
  -headings PV Na Cl Ca  pH
  -chart_title "Transport réactif Na+ dans la colonne Ca_SolR_DBZ"
  -axis_titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES PER KILOGRAM WATER" "pH"
  -axis_scale x_axis 0 20 1 0.5
  -axis_scale sy_axis 5 9 0.5 0.2
  -initial_solutions false
  -plot_concentration_vs time
  -start
10 GRAPH_X (STEP_NO +0.5) / 40
20 GRAPH_Y TOT("Na")*1000, TOT("Cl")*1000, TOT("Ca")*1000
30 GRAPH_SY -la("H+")
  -end
end

PRINT
  -user_graph true

END
```